

SÉRIE A N° 1417

N° D'ORDRE :

2282

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. JEAN AMIEL

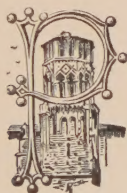
ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE
AGRÉGÉ DE L'UNIVERSITÉ

1^{re} THÈSE. — SUR LA COMBUSTION LENTE DU BENZÈNE.

2^{me} THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ : LA STRUCTURE
MOLÉCULAIRE ÉTUDIÉE PAR LES RAYONS X ET LES
ONDES ÉLECTRONIQUES.

Soutenues le 3 juillet 1933 devant la Commission d'examen.

MM. EUGÈNE BLOCH, *Président.*
P. PASCAL, } *Examinateurs.*
M. GUICHARD, }



TOULOUSE

ÉDOUARD PRIVAT, Libraire-Éditeur.

14, RUE DES ARTS

—
1933



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551803_0066

SUR LA COMBUSTION LENTE
DU BENZÈNE

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen. Ch. MAURAIN, *Professeur*. Physique du globe.

Doyen honoraire. M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires. { H. LE CHATELIER, H. LEBESGUE, A. FERNBACH, A. LEDUC,
ÉM. PICARD, Rémy PERRIER, L. BRILLOUIN, A. DEREIMS.

E. GOURSAT. Analyse supérieure et algèbre supérieure.
P. JANET. Electrotechnique générale.
F. WALLERANT. Minéralogie.
P. PAINLEVÉ. Mécanique analytique et mécanique céleste.
Gabriel BERTRAND. Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE. Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY. Zoologie (Evolution des êtres organisés).
G. URBAIN. Chimie générale.
Émile BOREL. Calcul des probabilités et Physique mathématique.
L. MARCHIS. Aviation.
Jean PERRIN. Chimie physique.
H. ABRAHAM. Physique.
E. CARTAN. Géométrie supérieure.
M. MOLLIARD. Physiologie végétale.
L. LAPICQUE. Physiologie générale.
E. VESSIOT. Théorie des fonctions et théorie des transformations.
A. COTTON. Physique.
J. DRACH. Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY. Physique.
Charles PÉREZ. Zoologie.
Léon BERTRAND. Géologie structurale et géologie appliquée.
P.-A. DANGEARD. Botanique.
R. LESPIEAU. Théories chimiques.
Paul MONTEL. Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT. Anatomie et Histologie comparées.
E. RABAUD. Biologie expérimentale.
O. DUBOSCQ. Biologie maritime.
P. PORTIER. Physiologie comparée.
É. BLAISE. Chimie organique.
G. JULIA. Calcul différentiel et calcul intégral.
L. LUTAUD. Géographie physique et géologie dynamique.
Eugène BLOCH. Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT. Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB. Géologie.
P. PASCAL. Chimie minérale.
V. AUGER. Chimie appliquée.
H. BÉNARD. Mécanique expérimentale des fluides.
E. ESCLANGON. Astronomie.
L. BLARINGHEM. Botanique.
C. MAUGUIN. Minéralogie.
A. DENJOY. Mathématiques générales.
A. DUFOUR. Physique (P. C. N.).
A. GUILLIERMOND. Chimie générale.
H. BÉGHIN. Mécanique physique et expérimentale.
DE BROGLIE. Théories physiques.
G. RIBAUD. Hautes températures.

Professeurs.

E. PÉCHARD.	Chimie (Enseigt ^r P. C. N.).	PAUTHENIER.	Physique (P. C. N.).
A. GUILLET.	Physique.	M ^{me} RAMART-LUCAS.	Chimie organique.
M. GUICHARD.	Chimie minérale.	CHRÉTIEN.	Optique appliquée.
A. MICHEL-LÉVY.	Pétrographie.	FREUNDLER.	Chimie (P. C. N.).
G. BRUHAT.	Physique.	P. JOB.	Chimie générale.
E. DARMOIS.	Physique.	LABROUSTE.	Physique du Globe.
A. DEBIERNE.	Radioactivité.	PRENANT.	Zoologie.
L. DUNOYER.	Optique appliquée.	VILLEY.	Mécanique physique et expérimentale.
M. JAVILLIER.	Chimie biologique.	BOHN.	Zoologie (P. C. N.).
L. JOLEAUD.	Paléontologie.	COMBES.	Sciences naturelles (P. C. N.).
H. MOUTON.	Chimie physique.	GARNIER.	Mécanique rationnelle.
F. PICARD.	Zoologie (Evolut. des êtres organ.).	PÈRES.	Mécanique des fluides.
ROBERT-LÉVY.	Zoologie.	HACKSPILL.	Chimie (P. C. N.).
M. FRÉCHET.	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.	LAUGIER.	Physiologie générale.
FOCH.	Mécanique expérimentale des fluides.	TOUSSAINT.	Technique Aéronautique.
		M. CURIE.	Physique (P. C. N.).

Secrétaire. A. PACAUD.
Secrétaire honoraire. D. TOMBECK.

SÉRIE A N° 1417

N° D'ORDRE :

2282

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. JEAN AMIEL

ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE
AGRÉGÉ DE L'UNIVERSITÉ

1^{re} THÈSE. — SUR LA COMBUSTION LENTE DU BENZÈNE.

2^{me} THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ : LA STRUCTURE
MOLÉCULAIRE ÉTUDIÉE PAR LES RAYONS X ET LES
ONDES ÉLECTRONIQUES.

Soutenues le 3 juillet 1933 devant la Commission d'examen.

MM. EUGÈNE BLOCH, *Président.*

P. PASCAL, }
M. GUICHARD, } *Examineurs.*



TOULOUSE

ÉDOUARD PRIVAT, Libraire-Éditeur.

14, RUE DES ARTS

1933



AUX PREMIERS MAÎTRES QUI ONT SU
ME FAIRE AIMER LES SCIENCES EXPÉRIMENTALES,

A MES PROFESSEURS DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE
ET DE LA SORBONNE,

A TOUS MES CAMARADES NORMALIENS,
EN SOUVENIR DE NOTRE FÉCONDE COLLABORATION,
DE NOS DISCUSSIONS LIBRES ET LIBÉRATRICES,
DE NOS EXPÉRIENCES HÉROÏQUES DANS LES TURNES
DE L'ÉCOLE,

A LA MÉMOIRE DE RENÉ TALVA
ET DE JEAN FREYCHET,

Je dédie ce travail.

A MES PARENTS. A MA FEMME

PRÉFACE

Désirant étudier la combustion lente des mélanges gazeux de combustibles et d'oxygène, j'avais dès 1927 entrepris l'étude de l'oxydation du benzène. Le choix de ce carbure m'avait été suggéré par M. Aubert. Les services techniques de l'aéronautique s'étaient intéressés à mes premiers travaux et en avaient publié en 1929 les principaux résultats.

Il m'est agréable d'exprimer à nouveau ma gratitude à MM. A. Guillet et Aubert qui depuis lors ont continué à suivre mes travaux et à M. Lespieau, le bienveillant directeur du Laboratoire de chimie de l'École Normale Supérieure où j'ai effectué ces premières recherches.

Le champ que j'avais exploré alors était très vaste, et les résultats déjà obtenus m'incitaient à reprendre cette étude entièrement. M. le Professeur Pascal a bien voulu me permettre de travailler dans le laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des sciences de Paris où j'ai trouvé de grandes facilités.

Je remercie M. Pascal de tous les judicieux conseils qu'il m'a prodigués, de toutes les marques d'intérêt qu'il n'a cessé de me témoigner et je lui exprime ici toute ma reconnaissance.

Le premier chapitre est consacré d'une part aux tra-

vaux effectués sur le benzène ou sur d'autres combustibles par divers expérimenteurs, d'autre part à l'exposé sommaire de mes premières recherches.

Je n'ai pas cherché à faire un long historique et une bibliographie complète des combustions lentes. Les mémoires abondent et correspondent souvent à des points de vue très différents. On trouvera d'ailleurs une excellente bibliographie dans le *Traité de chimie minérale* de M. Pascal (article de Laffitte sur la combustion et la détonation des mélanges gazeux⁽²⁾), dans la thèse de Prettre⁽²⁶⁾ et dans son petit livre⁽³⁾. *L'inflammation et la combustion explosive en milieu gazeux*, dans la thèse de Quanquin⁽²⁷⁾ et dans un article de Pierre Henry sur *Le mécanisme de l'oxydation* paru en 1928 dans la *Revue générale des Sciences*⁽⁴⁾. Je citerai encore les mémoires fondamentaux de Moureu, Dufraisse et Chaux^(5 et 6) sur l'oxydation et les anti-oxygènes, et un exposé très clair dans la *Chimie minérale* de Copaux et Perpérot⁽⁷⁾.

Les bibliographies consacrées aux mélanges combustibles gazeux sont nombreuses, vu l'abondance des publications, et j'en ai choisi quelques-unes seulement parmi les meilleures.

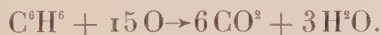
Je m'efforcerai de ne citer dans le cours de mon exposé que les mémoires essentiels, c'est-à-dire non pas tous ceux qui de près ou de loin se rattachent à la question, mais tous ceux dont je pourrai apprécier la valeur, discuter les conclusions et les hypothèses, disséquer les données numériques ou les résultats.

Je reprendrai ici l'exposé de mes premières recherches que je n'ai pas encore publié sous la forme actuelle. J'avais montré l'intérêt que présentent les diagrammes ternaires dans l'étude des produits gazeux des combus-

tions lentes lors de la présentation de mon premier mémoire⁽¹⁾; mais j'ai attendu d'avoir un ensemble de résultats plus complet pour publier ces remarques qui constituent la majeure partie du premier chapitre. Pour permettre un exposé logique, je serai obligé de ne pas suivre l'ordre chronologique en exposant mes premiers travaux avant des expériences beaucoup plus anciennes qui m'avaient guidé.

Le deuxième chapitre renferme surtout des détails techniques sur mes montages, sur le mode opératoire, sur l'analyse des gaz et sur le détail des calculs et la précision obtenue.

Le chapitre III est entièrement consacré aux résultats de mes expériences en tubes scellés. On y trouvera les courbes à durée de chauffe constante, les courbes isothermes, des données sur la vitesse de la réaction et sur son coefficient de température. Tous ces résultats se rapportent au mélange de composition $C^6H^6 + 15O$ qui renferme assez d'oxygène pour obtenir la combustion totale.



Dans le dernier chapitre, j'ai réuni des expériences sur la température d'inflammation du mélange et sur quelques produits de la réaction qu'il est possible de condenser par refroidissement.

CHAPITRE PREMIER

LES TRAVAUX ANTÉRIEURS

L'étude des combustions lentes.

On sait depuis longtemps que l'oxydation des combustibles gazeux commence bien au-dessous de leur température d'inflammation. Le phénomène peut être accompagné d'une luminescence comme l'avait remarqué Davy. Perkin⁽⁸⁾ a mis en évidence ce phénomène dans la combustion lente du pentane, de l'hexane, de l'heptane et de divers combustibles, au contact de surfaces métalliques chaudes. Depuis, l'étude de cette luminescence a fait l'objet de nombreux travaux [voir la thèse de Prettre⁽²⁶⁾].

Cependant d'autres expérimentateurs s'attachaient à l'étude des produits de la combustion lente. Les uns opéraient en tubes scellés, les autres faisaient circuler le mélange gazeux dans un tube maintenu à une température connue qui était fixe ou lentement croissante. Des essais très divers ont été faits sur l'emploi de catalyseurs : les uns étudiaient la catalyse homogène positive ou négative, les autres la catalyse hétérogène.

Nous allons nous occuper seulement des expériences portant sur les produits de la réaction et plus spécialement sur les produits gazeux, en citant quelques mémoires importants qui nous permettront de suivre les progrès réalisés et de mesurer aussi l'étendue immense du domaine à explorer.

Les premiers travaux fondamentaux sont ceux de Bone et de ses collaborateurs (9 à 12) qui de 1902 à 1906 étudiè-

rent le méthane, l'éthane, l'éthylène et l'acétylène. Nous ferons plus loin l'analyse détaillée de ces mémoires en ce qui concerne la composition des gaz. Les auteurs avaient de plus caractérisé la présence d'aldéhydes, d'alcools, d'acides organiques simples et ils avaient construit une théorie de l'oxydation. Plus récemment Wheeler et Blair⁽¹³⁾ ont montré que l'oxydation de l'hexane par l'oxygène de 480° à 590° C dans un tube de verre fournissait de l'eau, de l'oxyde de carbone, de l'anhydride carbonique, des aldéhydes, des hydrocarbures non saturés et des acides gras. En 1927 Callendar⁽¹⁴⁾ prouva qu'il se forme en outre des alcools à des températures voisines de 300°. L'année suivante Berl, Heize et Winnaker⁽¹⁵⁾ opérant en présence d'oxyde ferrique ou d'argent trouvèrent les mêmes produits et de l'acroleïne. En 1929, Pope, Dykstra et Edgar⁽¹⁷⁾ étudiaient de même l'octane normal et d'autres combustibles. Ils opéraient en présence d'azote avec des temps de contact allant de 25 secondes à 650° jusqu'à 50 secondes à 200°. La même année Mondain-Monval et Quanquin^(16, 25 et 27) caractérisaient la formation de peroxydes et parvenaient à les isoler au cours de l'oxydation de l'hexane, de l'heptane, de l'octane en refroidissant brusquement les gaz qui sortaient du tube chaud. C'est aussi en 1929 que j'ai fait connaître mes recherches sur l'oxydation du benzène qui seront résumées plus loin. Depuis, outre les travaux de Kistiakowsky et Lenher^(18 et 19) analysés dans le courant de ce chapitre, je citerai les belles recherches de Mardles⁽²⁸⁾. Celui-ci a étudié les corps suivants : CS_2 , CO , CH_4 , H_2 ; — C^2H^6 et C^2H^4 ; C^3H^{12} et C^3H^{10} ; des alcools et des aldéhydes de la série grasse; — le benzène, le toluène, le xylène; le cyclohexane et le cyclohexène; — l'acétylène. Il a opéré en présence de divers catalyseurs positifs ou négatifs (inhibiteurs). Il étudiait la pression au cours du chauffage ou bien condensait les produits de la réaction après un séjour de 20 secondes dans un tube chaud.

Pour les carbures aromatiques, il a signalé que le benzène ne s'oxydait nettement que vers 700° dans les conditions que je viens d'indiquer. Il se forme de petites quantités de phénol qui agit ensuite comme inhibiteur. Les métaux facilitent l'oxydation et l'inflammation du benzène.

De nombreuses théories ont été émises, qui supposent la formation de peroxydes instables au cours de la réaction. Ces réactions sont en général des réactions à chaînes. On pourra consulter les mémoires de Bone et de ses collaborateurs^(9 à 12), d'Armstrong⁽⁵²⁾, de Moureu, Dufraisse et Chaux^(5 et 6), de Dumanois⁽⁵³⁾, d'Égerton et Gates⁽⁵⁴⁾, de Quanquin⁽²⁷⁾, de Mardles^(28 et 55). On suivra ainsi l'évolution de ces théories.

Pour le benzène, la mise en évidence de peroxydes instables reste à faire. Peut-être le mécanisme de l'oxydation est-il un peu différent de celui qui est proposé pour les carbures acycliques?

Je rappelle qu'au cours de l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque on n'a pas observé de peroxydes isolables comme c'est le cas pour l'oxydation d'aldéhydes acycliques (voir Moureu et Dufraisse⁽⁶⁾).

D'ailleurs l'oxydation du benzène s'effectuant à une température plus élevée que celle des autres hydrocarbures, il est permis de supposer que la conservation par un refroidissement rapide de produits intermédiaires au cours de la réaction est plus malaisée.

Mes travaux en 1928-1929.

J'ai étudié, dès 1928, les proportions relatives des gaz CO₂, CO et O₂ au cours de la combustion lente du benzène chauffé avec de l'oxygène en tubes scellés.

Pour le mélange $\text{C}^6\text{H}^6 + 15\text{O}$, j'ai examiné d'abord l'influence de la température. Le tube était placé dans le four froid, chauffé progressivement puis maintenu 10 heures à la température voulue. Des résultats publiés alors, je ne donne ici que la courbe de la figure 1 sur un diagramme

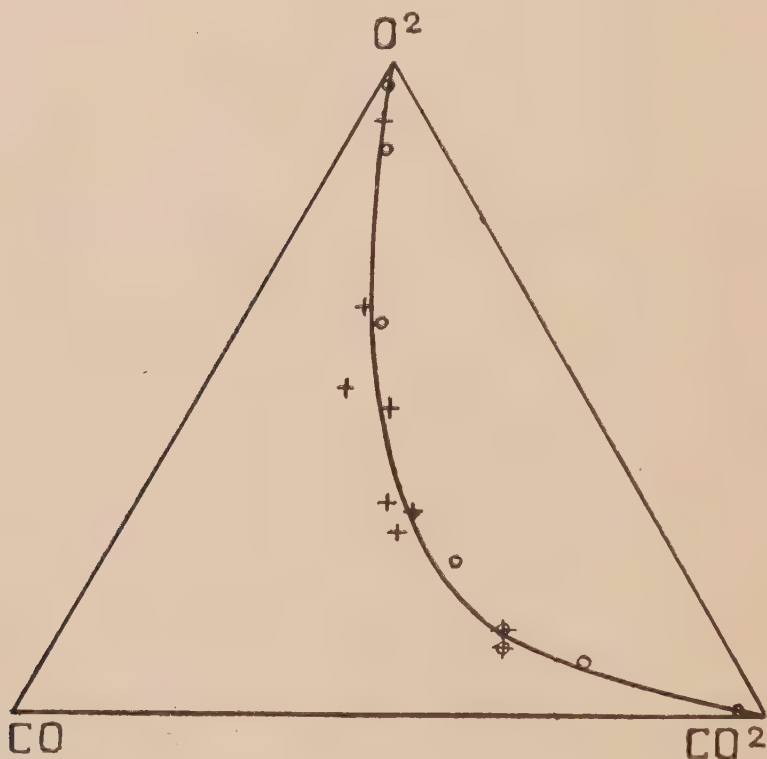


FIG. 1.

triangulaire : les points correspondants à ces expériences sont marqués o.

Pour le même mélange, à la température fixe de 500° , j'ai étudié l'influence du temps de chauffage qui variait de 0 à 10 heures. Sur la figure 1, les points correspondants sont marqués +.

J'ai fait alors la constatation très importante suivante

que je n'ai pas voulu publier avant de l'établir par de nouvelles expériences plus précises et plus nombreuses.

Pour un mélange de composition donnée, pour des températures quelconques (inférieures au point d'inflammation), pour des durées de chauffe quelconques comprises entre

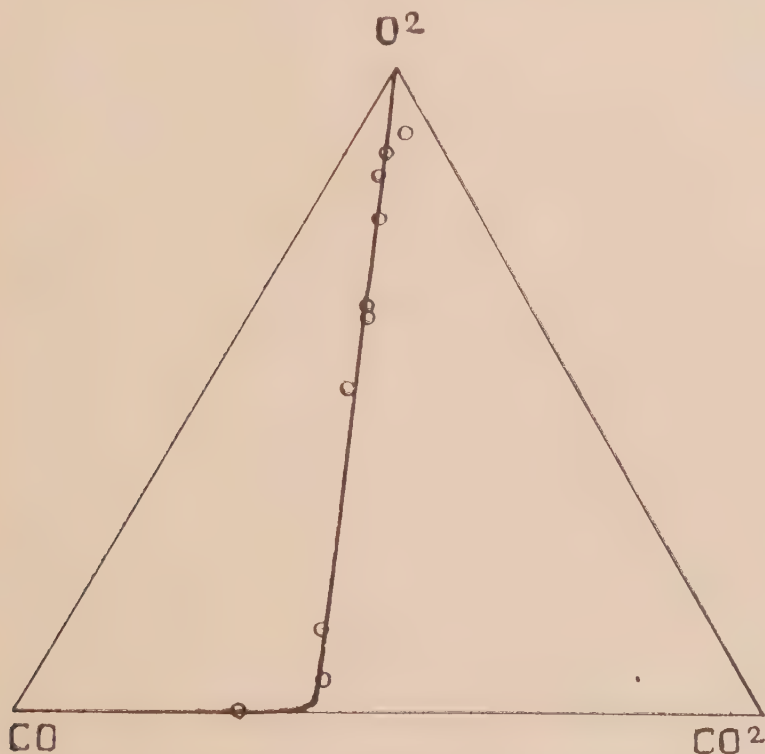


FIG. 2.

1/4 d'heure et 10 heures par exemple (en réservant peut-être les débuts de la réaction au voisinage du point d'inflammation), les points représentatifs sur un diagramme ternaire relatif à CO^2 , CO et O^2 sont groupés dans une bande très étroite autour d'une courbe moyenne qui peut représenter d'une façon simple le phénomène.

On verra plus loin comment des expériences plus précises m'ont permis de vérifier ce résultat en traçant des courbes

très serrées dans cette bande étroite. De plus, il semble que ce résultat soit valable pour un assez grand nombre de combustibles et cette hypothèse suggère beaucoup d'expériences.

Ces premières recherches sont peu précises : le chauffage préalable du tube durait 50 à 90 minutes au lieu de 2 ou 3 ;

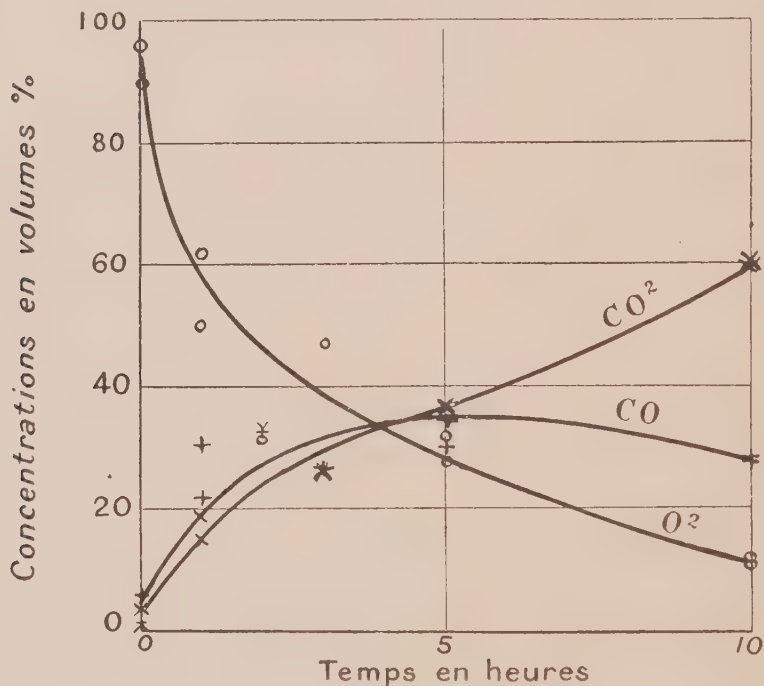


FIG. 3.

la température du four n'était pas uniforme et, en un point donné, elle variait notablement au cours du temps, Enfin les analyses de gaz étaient moins précises : la solution de pyrogallate de potassium était quelconque ; l'oxyde de carbone était très incomplètement absorbé par du chlorure cuivreux en solution chlorhydrique ; je ne tenais aucun compte des vapeurs. On peut se rendre compte de l'imprécision des expériences de courtes durées en examinant les figures 3 et 4. (Notation : oxygène O ; CO_2 : $\times$; CO : $+$). Mais sur un

diagramme ternaire l'imprécision de la figure 3 disparaît à première vue, car elle se traduit par un déplacement dans la bande étroite tant que les analyses de gaz restent correctes à 2 ou 3 % près.

La figure 3 est relative au mélange $C^6H^6 + 15 O$ et à

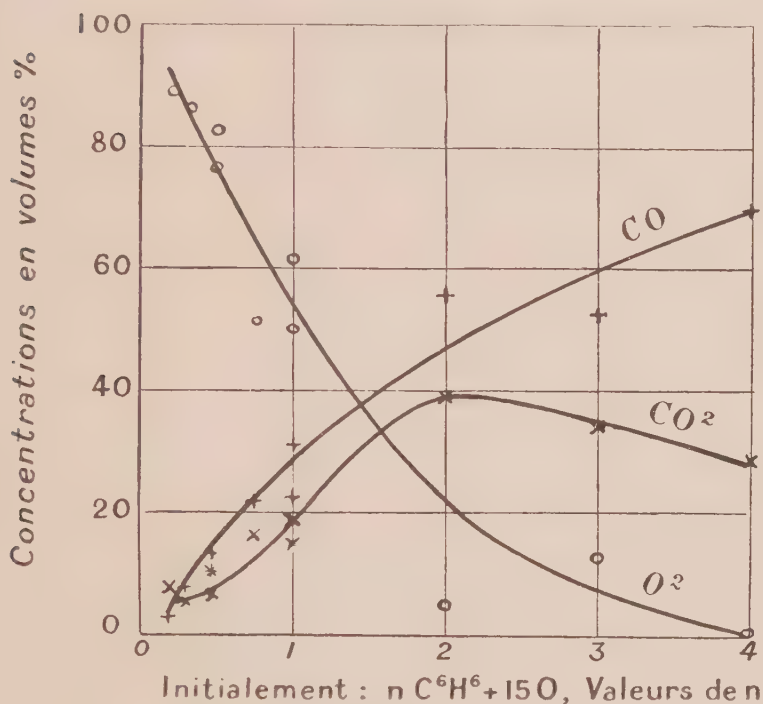


FIG. 4.

500° C. D'autre part, j'avais commencé à étudier l'influence de la teneur initiale en benzène depuis $4 C^6H^6 + 15 O$ jusqu'à $\frac{1}{5} C^6H^6 + 15 O$, pour une heure de chauffe à la température fixe de 500° C. (non compris le temps nécessaire pour chauffer le tube et le four, soit 1 heure environ). Je reproduis sur la figure 4 les résultats obtenus et j'en ai déduit le diagramme ternaire de la figure 2 qui n'a pas été publié en 1929.

Travaux de Bone et de ses collaborateurs sur les carbures acycliques.

Méthane. — L'étude du méthane a fait l'objet de deux mémoires de Bone et Wheeler⁽⁹⁾. Le premier seul se rapporte aux expériences dans des tubes scellés en verre au borosilicate. Toutes les expériences sont relatives au mélange $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$. Elles ont duré de 1 à 21 jours. J'ai calculé les proportions relatives de CO_2 , CO et O_2 en faisant abstraction du méthane non combiné, de façon à construire un diagramme ternaire (*fig. 5*), comme pour le benzène. J'ai marqué de la façon suivante les points correspondants aux différentes températures :

300° C.....	O
325.....	●
350.....	+
400.....	×

On voit que les différentes courbes isothermes se confondent bien en une bande très étroite dans la partie du graphique qui a été explorée. Les expériences sont assez nombreuses, mais très mal réparties. On ne peut pas tracer de courbe avec une précision suffisante. Mon hypothèse semble vérifiée, mais il y a encore du travail à faire sur ce mélange $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$; il faudrait ensuite aborder de nouvelles études pour des compositions initiales différentes et en particulier pour le mélange $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ qui permet une combustion complète du méthane.

Éthane. — La combustion lente de l'éthane a fait l'objet d'un mémoire de Bone et de Stockings⁽¹⁰⁾. Ces auteurs ont étudié les mélanges : $2\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2$ --

$C^2H^6 + 2O^2 \rightarrow C^2H^6 + 3,5O^2 \rightarrow C^2H^6 + 3,75O^2$, pour des durées de chauffe allant de 30 minutes à 8 jours, à la température fixe de 300° . Si on calcule les proportions relatives des trois gaz CO^2 , CO et O^2 à la fin de chaque

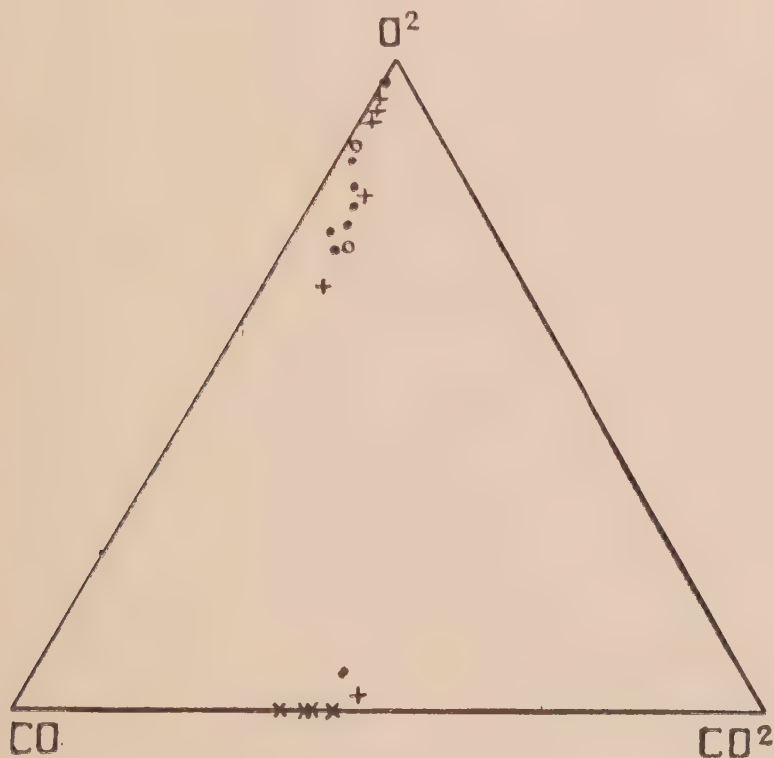


FIG. 5.

expérience et si on reporte les points sur un diagramme triangulaire, on s'aperçoit que pour chacun des mélanges, on n'en a que 2 à 4 groupés dans une petite région. Il ne peut pas être question de tracer la moindre portion de courbe.

Des expériences un peu plus complètes ont porté sur le mélange $C^2H^6 + O^2$. J'ai pu en déduire les points que j'ai reportés sur le diagramme ternaire de la figure 6. Ils cor-

respondent à des durées de chauffage allant de 45 minutes à 48 heures. Pour les températures, la notation est la suivante :

250° C.....	o
300.....	+
375.....	×

L'isotherme 250° est à peine esquissée avec 3 points. Tous les autres points sont sur la droite CO à CO², car il n'y a plus d'oxygène libre.

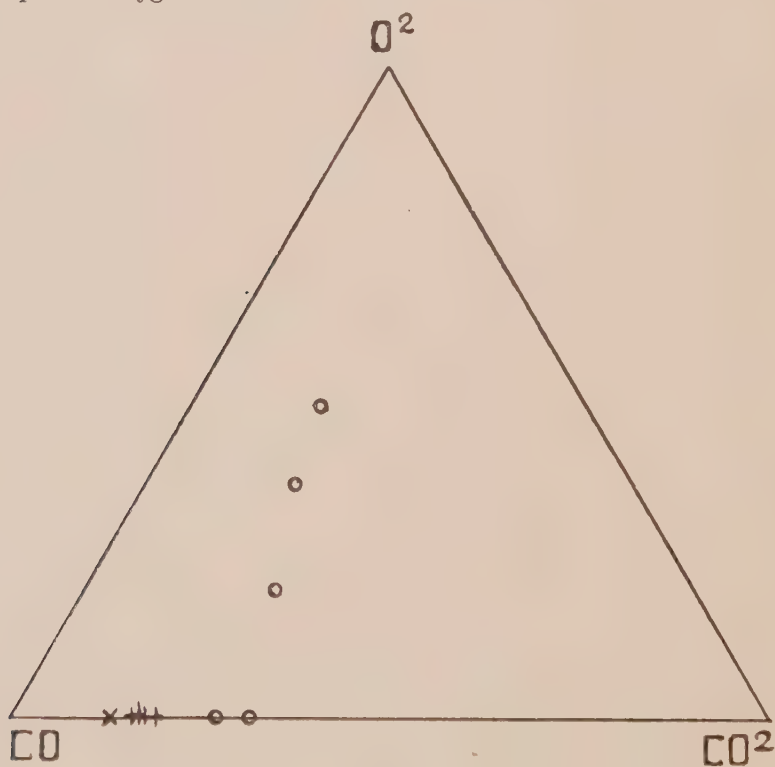


FIG. 6.

Éthylène. — Du mémoire de Bone et de Wheeler⁽¹¹⁾, je n'ai pu tirer aucun diagramme triangulaire intéressant. Si on prend les expériences effectuées sur le mélange

$C^2H^4 + O^2$ à 250° , 300° ou 380° pour des durées de chauffage allant de 15 minutes à 8 jours, on n'obtient qu'un seul point en dehors de la droite $CO - CO^2$.

Si on prend les expériences effectuées à 300° sur des mé-

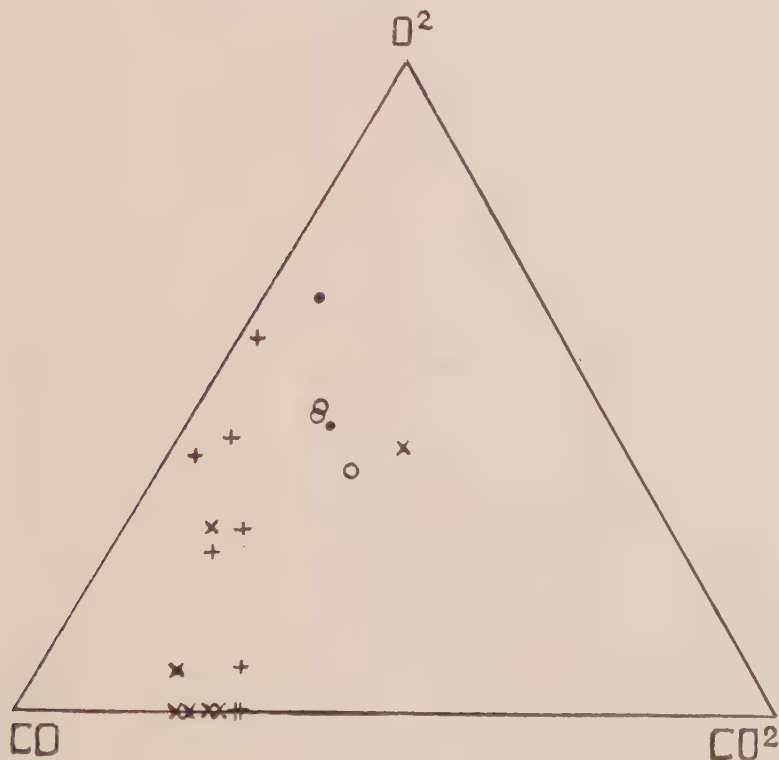


FIG. 7.

langes de compositions variables, on n'obtient à l'intérieur du triangle qu'un point isolé et trois points très rapprochés.

Acétylène. — Les expériences de Bone et Andrew⁽¹²⁾ sur l'acétylène sont plus nombreuses. J'en ai déduit la figure 7.

J'ai laissé de côté, pour ne pas embrouiller la figure, des expériences ayant duré 3 heures à 300° pour des mélanges de compositions variables : elles ne fournissent en dehors

de la droite $\text{CO} - \text{CO}^2$ qu'un point isolé et trois points groupés.

Des expériences se rapportant au mélange $\text{C}^2\text{H}^2 + 3\text{O}^2$ m'ont fourni des points marqués ● pour 300° et marqués o pour 350° . Les durées de chauffage vont de 50 minutes à 3 jours. Il n'est pas du tout impossible que ces cinq points soient à peu près sur la même courbe. Celle-ci reste encore à déterminer; on pourra ensuite conclure.

Les autres points sont relatifs au mélange $\text{C}^2\text{H}^2 + \text{O}^2$ avec la convention suivante :

$$\begin{array}{ll} 250^\circ\text{C} \dots\dots & + \\ 300^\circ\text{C} \dots\dots & \times \end{array}$$

(Il y a aussi un point pour 350° , mais il est sur la droite $\text{CO} - \text{CO}^2$.)

Les durées de chauffage varient de 30 minutes à 7 jours. Les points marqués +, qui correspondent à une même courbe isotherme (250°), s'écartent notablement d'une courbe moyenne dont le tracé n'est pas possible vu le petit nombre de mesures. Les deux points intéressants parmi ceux qui sont marqués avec le signe $\times$ se placent sur la même courbe tout aussi bien.

La combustion lente de l'acétylène fournissait jusqu'à 40 % d'hydrogène, dont je fais abstraction, pour ce mélange $\text{C}^2\text{H}^2 + \text{O}^2$ chauffé à 250° .

En conclusion, les travaux de Bone et de ses collaborateurs ne contredisent pas mon hypothèse et semblent la vérifier; ils ne sont malheureusement pas assez complets. Et cependant, depuis lors, aucun ensemble de résultats équivalents n'a été publié.

Travaux de Lenher et de Kistiakowsky sur l'acétylène et l'éthylène.

Plus récemment Lenher et de Kistiakowsky⁽¹⁸⁾ ont repris l'étude de la combustion lente de l'acétylène: Lenher⁽¹⁹⁾ a ensuite étudié l'éthylène.

Ils ont fait de nombreuses mesures et dosé non seulement l'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique, mais encore l'hydrogène et divers produits intermédiaires de la combustion. Malheureusement ils ne donnent pas l'oxygène restant. Il est donc impossible de construire des diagrammes triangulaires; mais une vérification partielle reste possible. Si deux courbes sont confondues sur le diagramme triangulaire, il en sera de même des courbes correspondantes représentant la teneur en oxyde de carbone en fonction de la teneur en anhydride carbonique.

Éthylène. — Nous commencerons par les expériences sur l'éthylène (*fig. 8*) qui sont les plus complètes à notre point de vue. Les points marqués + se rapportent à 360 cm³ du mélange $C^2H^4 + O^2$, à un temps de chauffage de 75 secondes et à des températures variant de 360° à 410° C. Les points marqués o sont relatifs à 360 cm³ du même mélange $C^2H^4 + O^2$, à des temps de chauffage variant de 43 à 150° secondes et à une température fixe de 380° C.

On voit que ces deux groupes de points se placent sur une même courbe. De plus, étant donnée la composition initiale du mélange, la combustion est étudiée sur une assez grande partie de son cours; cependant le travail n'est pas achevé à mon point de vue.

Acétylène. — Les résultats obtenus pour l'acétylène, plus nombreux en apparence, sont encore plus incomplets. La

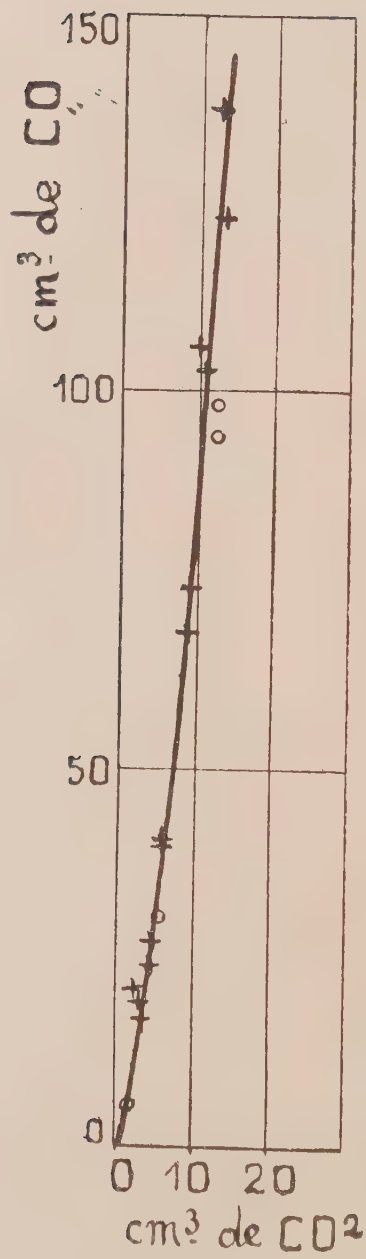


FIG. 8.

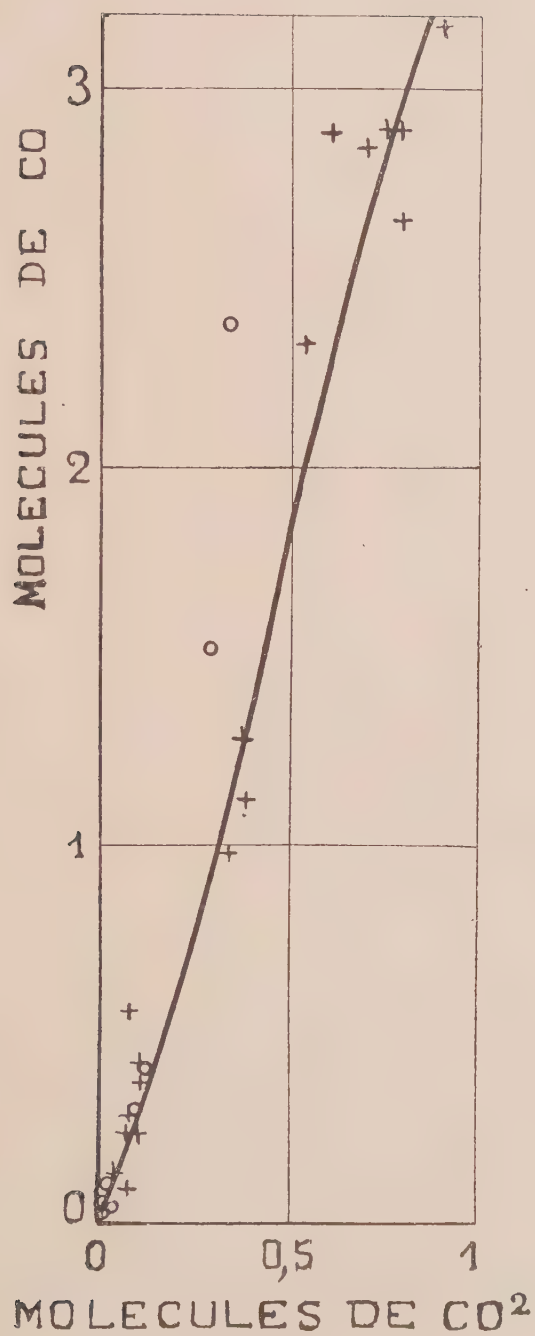


FIG. 9.

proportion de carbone fixée dans CO et CO² ne dépasse pas 20 % et un grand nombre d'expériences se rapportent aux débuts de l'oxydation.

Sur la figure 9 les points marqués + sont relatifs à un mélange de 8,9 molécules de C²H² et 8,9 molécules d'oxygène, à un temps de chauffage de 200 secondes, à des températures variant de 253° à 318° C. Les points marqués o se rapportent à la même quantité du mélange C²H² + O², à des durées de chauffage variant de 50 à 200 secondes, à deux températures 278° et 310°.

On voit que les points ne se placent pas tout à fait sur la même courbe. Au début l'accord est bon. Il y a ensuite deux points qui semblent indiquer un écart. Cet écart est encore faible, du même ordre que ceux observés pour le benzène. Irait-il en s'accroissant, ou bien en s'atténuant? La question reste posée.

REMARQUE. — Les molécules dont j'ai parlé sont des molécules-grammes à un facteur constant près qu'il est inutile de traîner au cours de l'exposé.

Oxydation du carbone et de l'oxyde de carbone.

Il est intéressant de rapprocher de ces études sur divers hydrocarbures les expériences de Rhead et Wheeler⁽²⁰⁾ sur la combustion du charbon de bois.

Ces auteurs ont montré que cette combustion fournissait toujours un mélange d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone; ils ont fait l'hypothèse suivante : le premier produit de la réaction serait un oxyde inconnu C^xO^y qui se décomposerait aussitôt en CO et CO². J'ai repris leurs résultats en me plaçant au point de vue de la représentation sur un diagramme triangulaire. Leurs expériences sont faites avec des temps de contact entre l'air et le charbon variables et

pour des températures échelonnées entre 400 et 1000° C. Sur la figure 10 j'ai représenté par le signe *o* les points relatifs à 400°, par le signe *x* les points relatifs à 425°. On voit que les courbes isothermes pour 400° et 425° C. sont pratiquement confondues, résultat tout à fait semblable à celui que

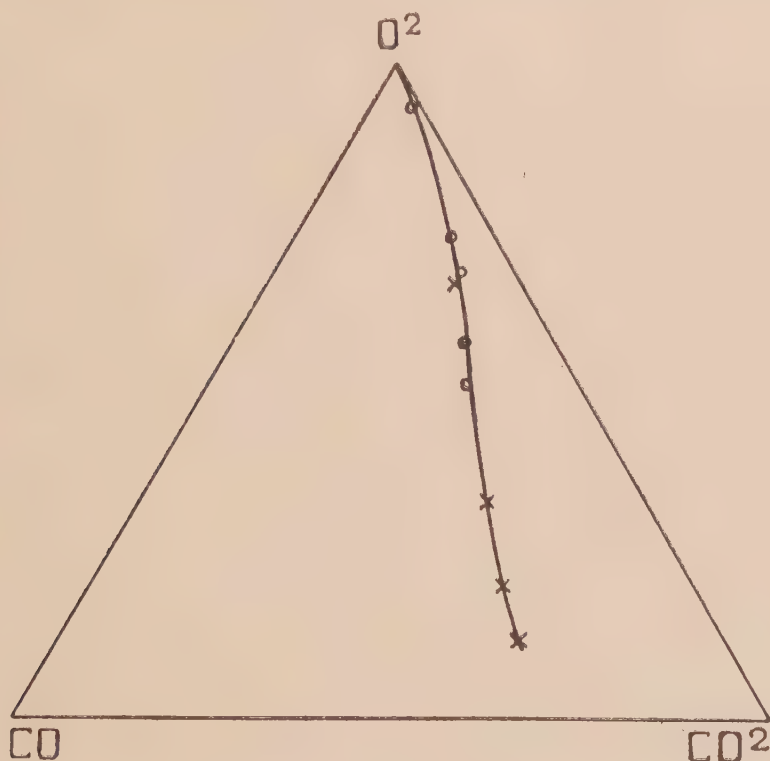
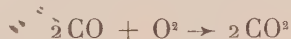


FIG. 10.

j'avais obtenu pour le benzène et que les auteurs, qui se plaçaient à un tout autre point de vue, n'avaient pas indiqué. La température suivante est 535°; les temps de contact sont du même ordre; il n'y a déjà plus d'oxygène. Il en est de même pour toutes les températures supérieures.

On voit qu'il serait intéressant de faire de nouvelles mesures en se plaçant à mon point de vue.

Enfin sur la figure 11, j'ai marqué quelques points qui se rapportent à la vitesse de combinaison du mélange $2\text{CO} + \text{O}^2$:



Le tracé représentatif est évidemment une droite.

Les températures indiquées sont dues à Hélier qui faisait

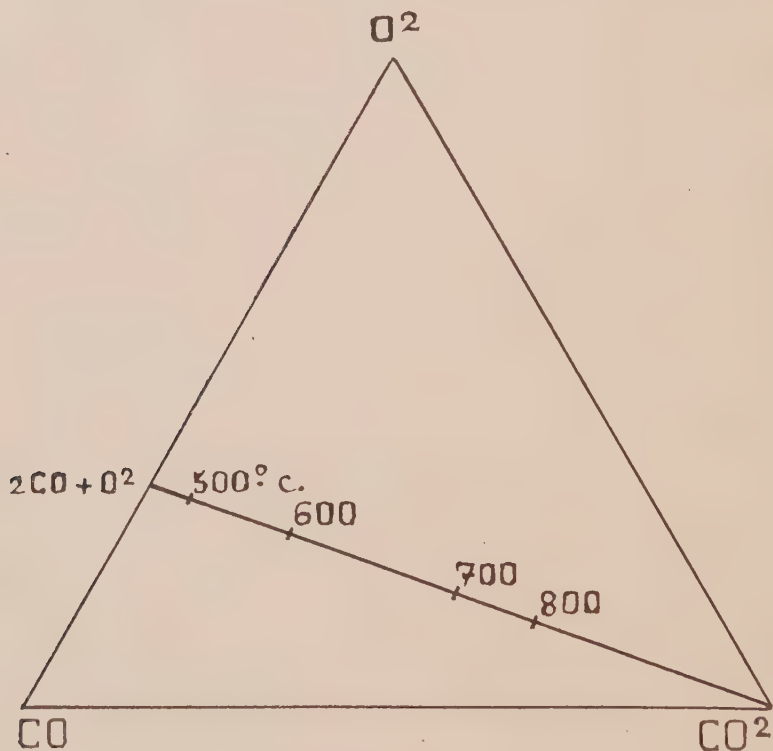


FIG. 11.

passer le mélange dans un tube de porcelaine chauffé, avec un débit constant. Les mesures correspondent non pas à un équilibre, comme Hélier l'avait cru, mais à une durée de chauffe à peu près constante et égale à 30 secondes environ. Cette figure nous donne qualitativement l'allure de la réaction.

Pour l'étude complète des mélanges d'oxygène, de CO^2 et de CO en utilisant les diagrammes triangulaires, étude qui sortirait du cadre de mon exposé, on se reportera aux mémoires de Jolibois et de Montagne^(21 et 22).

CHAPITRE II

APPAREILS UTILISÉS

Four électrique à résistance.

Le four électrique utilisé était un four électrique à résistance dont la partie utile était l'intérieur d'un cylindre épais en cuivre rouge. L'axe de ce cylindre était disposé horizontalement.

La résistance était constituée par un fil en alliage RNC₃ pouvant atteindre 1200° C. de résistance au mètre égale à 2,7 ohms à 600° C. Sa longueur totale était de 14 mètres. Je pouvais utiliser soit tout le fil de 14 mètres, soit la moitié, soit les deux moitiés disposées en parallèles.

A 600° la résistance totale est 38 ohms. Pour deux fils de 7 m. disposés en parallèles (montage toujours utilisé pour mes expériences), la résistance est donc de 9,5 ohms. Si la différence de potentiel aux bornes est de 110 volts, l'intensité totale est de 11,6 ampères (5,8 ampères dans chaque fil), la puissance transformée en chaleur : 1280 watts, soit 305 petites calories par seconde.

Le fil est enroulé en hélice sur un tube de porcelaine de longueur 60 cm., de diamètre extérieur 8,5 cm., la distance de deux spires voisines est 1,2 cm. au centre. Les spires sont un peu plus serrées au voisinage des extrémités.

A l'intérieur du tube de porcelaine se trouve un tube mince en fer scellé avec une pâte de kaolin et de silicate de sodium et un tube de cuivre rouge épais ayant 6,0 cm. de diamètre extérieur et 4,7 cm. de diamètre intérieur. Ce tube de cuivre n'a que 50 cm. de long; il a permis de rendre

la température du four uniforme sur une plus grande longueur.

Vers l'extérieur le four est calorifugé de la manière sui-

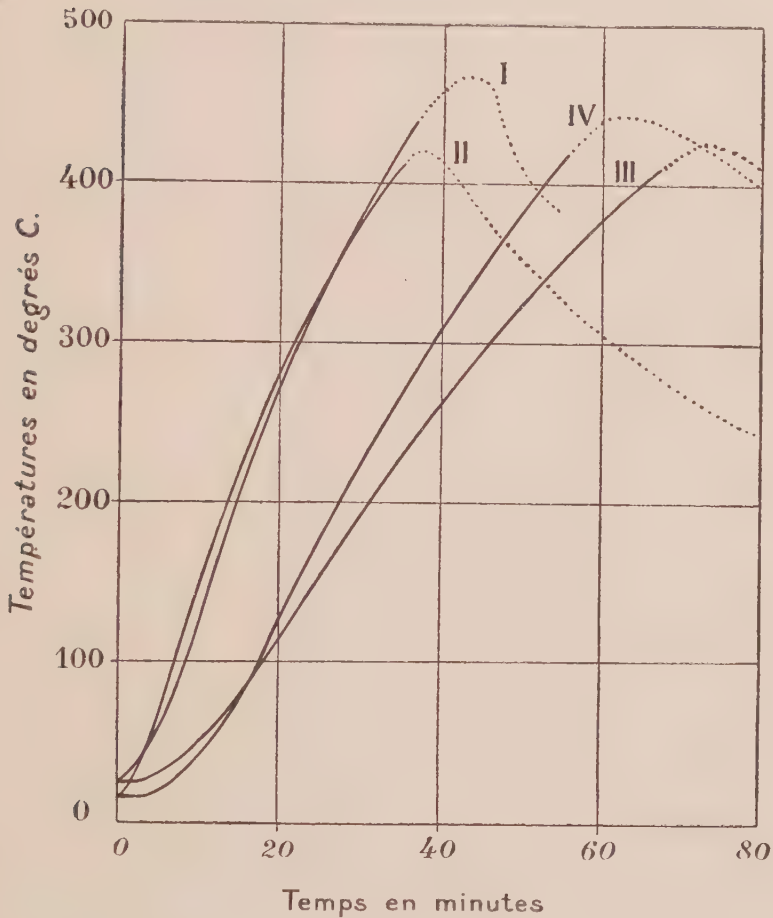


FIG. 12.

vante : le fil de RNC. 3 est noyé dans une couche de kaolin aggloméré avec du silicate de sodium, ayant 1 cm. d'épaisseur environ. On trouve ensuite une couche de débris d'amiante et de kaolin, un cylindre en fer de diamètre 16 cm. environ, et de la terre d'infusoire. Cette terre d'infusoire remplit,

sans être tassée, une boîte parallélipipédique en fer-blanc munie d'un couvercle et percée de deux trous circulaires correspondants aux extrémités du tube intérieur du four.

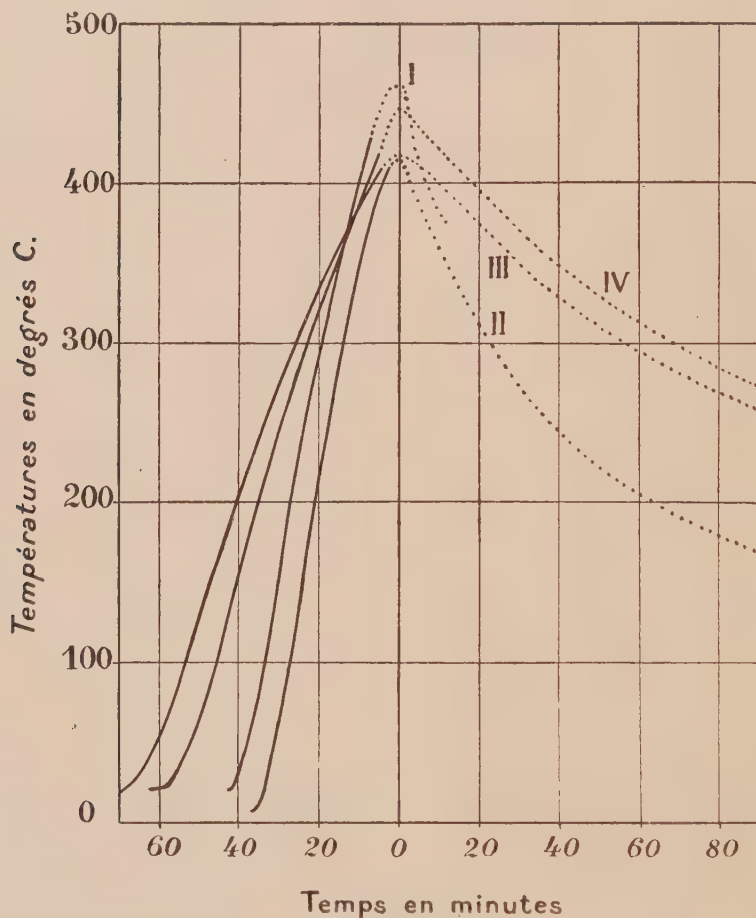


FIG. 13.

Les dimensions de cette boîte sont : longueur : 65 cm., largeur et hauteur 33 cm. La construction de ces fours est bien connue dans tous les laboratoires. On pourra aussi consulter les mémoires rassemblés par Lebeau ⁽⁵⁶⁾.

Sur les figures 12 et 13 j'ai tracé les courbes donnant la

température atteinte en fonction du temps. La partie en trait plein correspond aux temps pendant lesquels passait le courant, avec une différence de potentiel aux bornes du four de 100 volts environ.

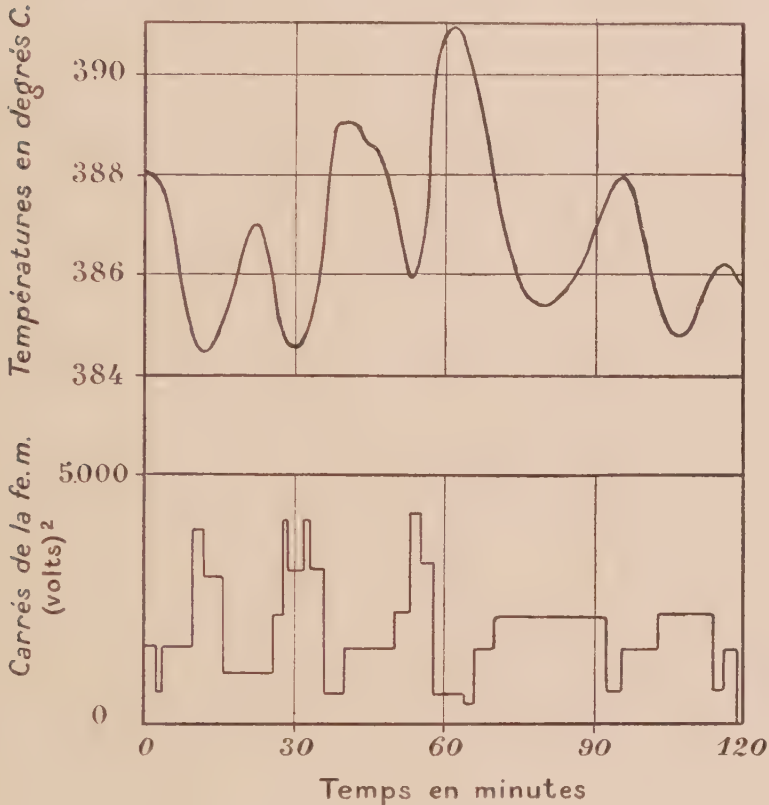


FIG. 14.

Les courbes I se rapportent au four non isolé avec la terre d'infusoires, sans tube de cuivre à l'intérieur.

Les courbes II sont relatives au four isolé dans une petite caisse remplie de terre d'infusoires.

Les courbes III sont relatives au même four renfermant en outre le tube de cuivre.

Les courbes IV se rapportent au four isolé dans la grande

boîte remplie d'infusoires, avec le tube de cuivre. C'est le montage définitif.

On voit que c'est l'introduction du tube épais en cuivre rouge qui agit le plus sur la pente de la courbe pour le chauffage, tout en réduisant la pointe qui suit l'interruption du courant. Le refroidissement s'effectue à peu près avec la même vitesse.

Sur la figure 12, l'origine des temps est le moment où l'on établit le courant; sur la figure 13, l'origine est le moment où la température est maxima. La figure 13 facilite l'étude du refroidissement.

Enfin la figure 14 met nettement en évidence le retard entre l'action sur le courant électrique et l'action sur la température intérieure du four. En bas j'ai représenté les variations du carré de la différence de potentiel (proportionnel à la puissance dépensée) en fonction du temps et en haut les variations de la température aux mêmes époques. Il faut tenir compte de ce décalage pour maintenir constante la température du four avec quelque précision.

Appareils servant à la conservation et à l'analyse des gaz.

Pour conserver et analyser les gaz j'ai utilisé des burettes graduées communiquant avec un réservoir de mercure par l'intermédiaire d'un tube de caoutchouc à parois épaisses (caoutchouc pour le vide) et des pipettes de forme sphérique communiquant, elles aussi, avec un réservoir à mercure.

Sur la figure 15 ces deux sortes d'appareils sont dessinés. Les burettes (B) et les pipettes (C) sont terminées à leur partie supérieure par un robinet à trois voies avec clef forée à 120°. Le diamètre du trou foré dans la clef était de 1 mm. environ. Les robinets étaient fréquemment graissés, mais sans excès. Ils servaient à mettre en communication B (ou C)

soit avec un tube entonnoir u (ou u') servant à introduire du mercure ou un réactif, soit avec un tube capillaire t (ou t') de diamètre intérieur 1 à 1,2 mm.

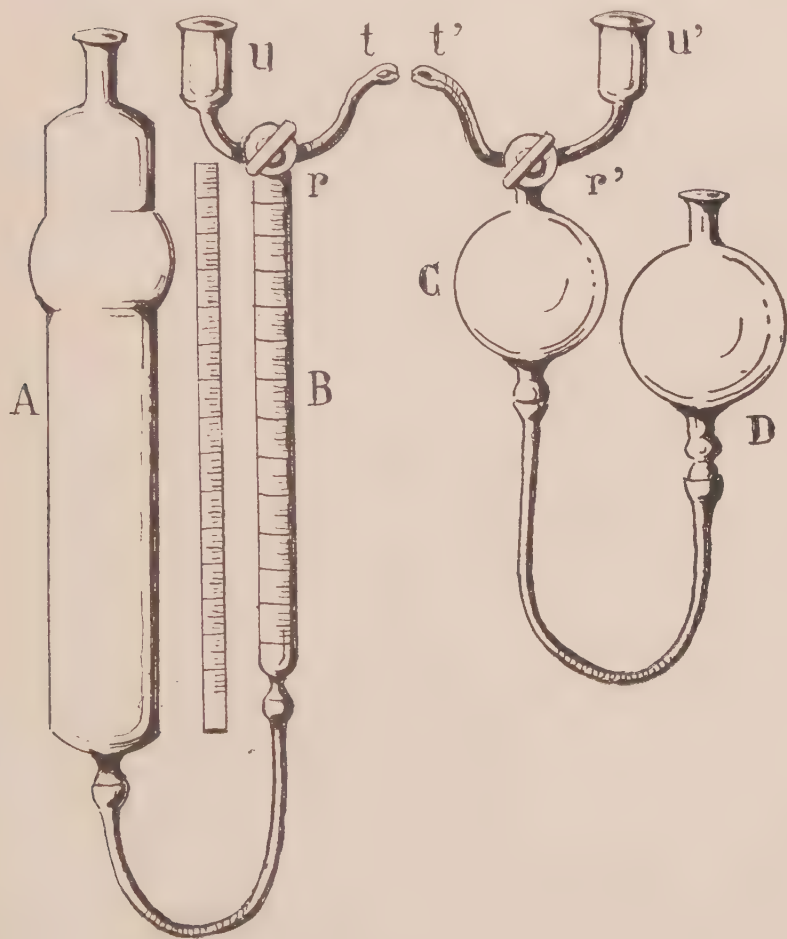


FIG. 15.

La pipette C et son réservoir D reposaient sur un support en bois percé de deux trous tronconiques.

La burette B était solidement fixée sur un support en bois

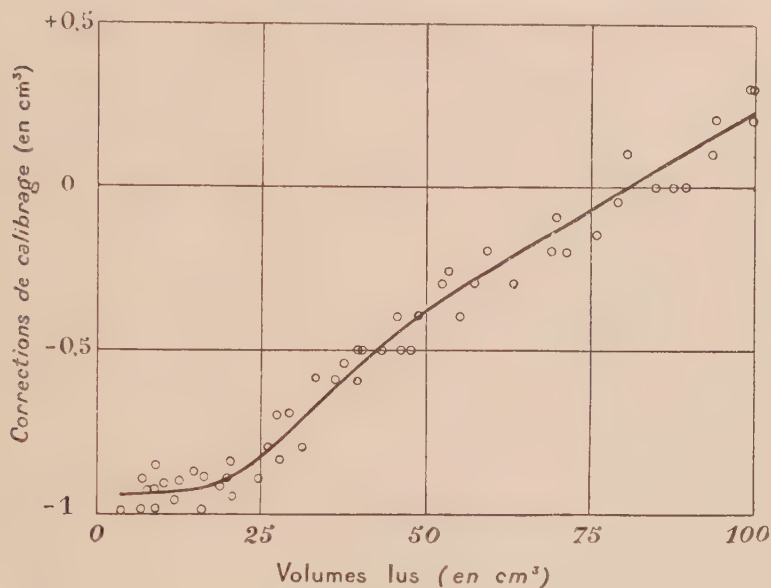
peint avec un vernis Duco blanc. A ce support était fixée une règle graduée parallèle à B. Le réservoir A pouvait être élevé ou abaissé et fixé à une hauteur quelconque.

J'achèverai cette description sommaire en indiquant de quelle manière je fais passer les gaz de B en C ou de C en B, soit pour réaliser une prise de gaz, soit au cours d'une analyse. Les tubes t et t' sont reliés avec un tuyau de caoutchouc épais de façon que leurs extrémités se touchent. Les tubes t et t' sont d'abord humectés d'eau et je maintiens le caoutchouc humide pour éviter toute petite rentrée d'air. En manœuvrant r et r' je fais communiquer u avec u' ; ces tubes renferment du mercure et je fais circuler plusieurs fois ce mercure dans t et t' en abaissant puis en relevant u' jusqu'à ce que toutes les bulles d'air soient bien chassées.

Si les gaz sont dans B je ferme r ; je tourne r' pour mettre C en relation avec t' ; puis j'abaisse D et je tourne r pour mettre B en relation avec t . Les gaz passent alors dans C et après eux une partie du mercure de B qui entraîne les dernières bulles. Je ferme r' puis r et je replace D sur son support.

Pour faire passer les gaz de C dans B, après avoir comme précédemment purgé d'air les tubes t et t' , je tourne r puis r' pour établir la communication de B avec C; j'élève D jusqu'à ce que tous les gaz et un peu de mercure soient passés de C en B. Je ferme alors r puis r' . La manœuvre est à peine plus compliquée s'il y a dans C le réactif qui vient d'agir sur les gaz. En élevant très progressivement D j'amène alors le niveau du réactif à effleurer la base de r' , une très petite goutte seulement se trouvant engagée dans la voie. Je tourne alors r' de façon à mettre u' en communication avec B; le mercure de u' entraîne les gaz de t' et de t jusque dans B; la petite goutte de réactif mouille les tubes sans parvenir dans la burette. Il faut s'assurer que le niveau du mercure en A n'est pas trop élevé avant d'établir la communication de B avec u' .

A la fin de chaque analyse la burette B est lavée par circulation d'eau ammoniacale, d'eau distillée et d'acide sulfurique jusqu'à ce qu'elle soit bien propre, tandis que C est plongé pendant plusieurs heures dans une solution aqueuse de bichromate de potassium et d'acide sulfurique. Parfois l'appareil est entièrement démonté et les parties en verre



sont lavées avec de l'acide nitrique fumant tiède puis avec de l'eau distillée. Après le séchage, je ravive les traits de la graduation au moyen d'un vernis noir, je graisse les robinets et je remonte l'appareil.

Le mercure sale est lavé, agité avec de l'acide nitrique très étendu, décanté et filtré.

Mesure des volumes. — La burette destinée à mesurer le volume total des gaz a un volume de 100 cm³; elle est graduée en 1/2 cm³. Il lui correspond une pipette C de 150 cm³ environ.

Pour l'analyse des gaz j'ai utilisé une burette de 15 cm³ et plus rarement une burette de 25 cm³, toutes deux graduées en 0,1 cm³, et des pipettes C de 60 à 90 cm³.

Les graduations partent à partir de r . J'ai établi un tableau de corrections de calibrage pour chaque burette. Au cours de cette opération la burette est renversée ; r se trouve

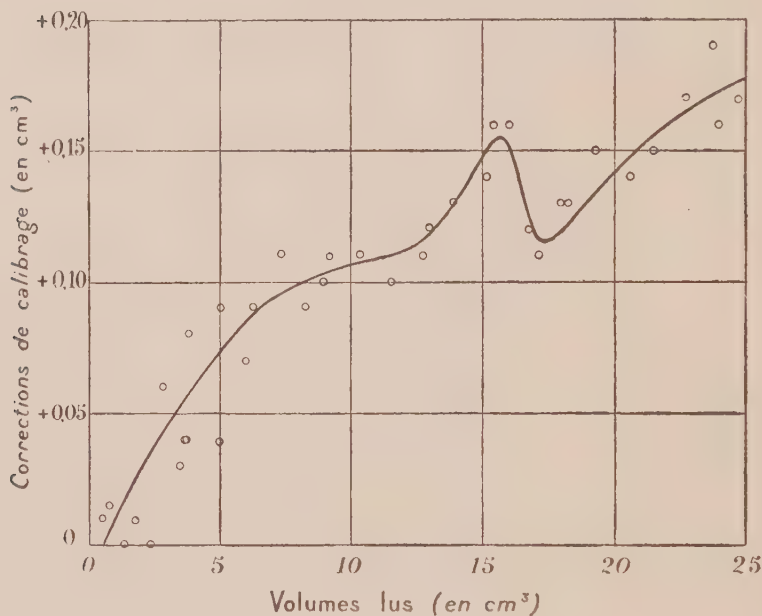


FIG. 17.

en bas. Il faut au volume déduit du poids de mercure introduit ajouter une correction de double ménisque pour tenir compte de la capillarité. Cette correction est donnée par les tables. J'ai obtenu les résultats suivants :

Burette de 100 cm³. — Diamètre : 2,3 cm. Corrections de calibrage : figure 16. Correction de double ménisque : 0,30 cm³.

Burette de 25 cm³. — Diamètre : 1 cm. Corrections de calibrage : figure 17. Correction de double ménisque : 0,09 cm³.

Burette de 15 cm³. — Diamètre : 0,9 cm. Corrections de

calibrage : figure 18. Correction de double ménisque : $0,08 \text{ cm}^3$.

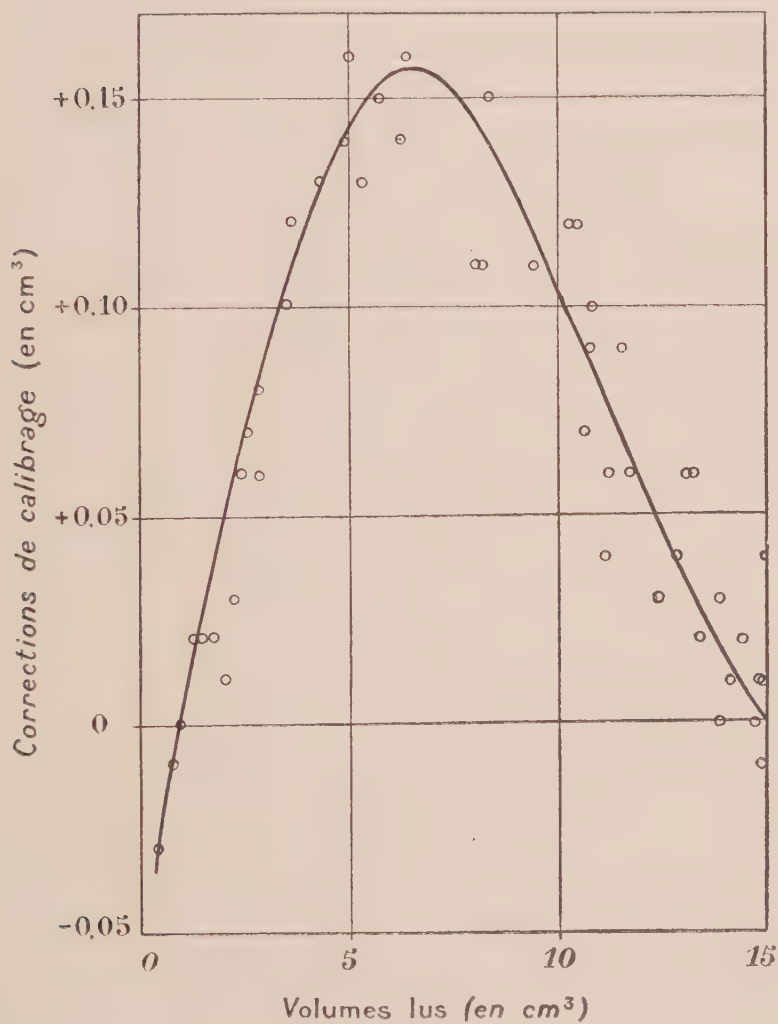


FIG. 18.

Mesure des pressions. — La pression atmosphérique m'est donnée par un baromètre à mercure. Je lis avec la lunette d'un cathétomètre la différence de niveau entre le

mercure de A et celui de B. A cet effet j'utilise la règle. Celle-ci, de 25 à 30 cm. de long, est graduée en millimètres. Les règles en acier bien graissées ont des traits fins et peuvent servir à l'air libre; elles ne résistent ni à l'eau, ni à l'eau salée. Pour les bains d'eau ou d'eau salée, j'ai pris des règles en duralumin que l'eau n'altère pas; la saumure en corrode légèrement la surface sans effacer les traits. Il faut bien entendu disposer la règle graduée verticalement avec un fil à plomb. De plus, A et B sont toujours placés dans un récipient cylindrique en verre. Il faut vérifier que les parois de ce récipient sont bien verticales.

Mesure de la température. — La température est mesurée avec un thermomètre à mercure. Pour obtenir une température uniforme j'ai opéré ainsi :

S'il s'agissait d'avoir le volume total des gaz à la température de la salle, la burette de 100 cm³ était seulement protégée des courants d'air par son vase cylindrique, au couvercle duquel était fixé le support de façon que le haut de A et r émergent seuls. J'attendais au moins 20 minutes avant de faire la lecture.

Pour mesurer ce même volume vers — 5° à — 10° C., je plaçais dans le vase de la glace, du sel et de l'eau salée. Un agitateur avec deux ailettes ayant 4 cm. de large et 6 cm. de haut brassait le liquide. Il était entraîné par un petit moteur électrique avec une vitesse de rotation de 100 à 150 tours par minute. Le vase cylindrique en verre avait 20 cm. de diamètre et 44 cm. de haut. Il renfermait donc plus de 10 litres de saumure. Les lectures étaient plus difficiles car il se formait du givre sur la paroi extérieure; mais elles étaient possibles en arrêtant l'agitateur pendant 40 à 80 secondes.

La burette servant à l'analyse des gaz plongeait dans un vase cylindrique semblable au précédent rempli d'eau qui se trouvait toujours à une température voisine de celle de la

salle. Il est bon d'utiliser une règle graduée en duralumin, d'employer pour construire le support des clous et des vis de laiton et de peindre celui-ci avec un vernis blanc, du Duco par exemple, ou toute autre préparation résistant quelques semaines dans l'eau. Le tannin du support, le fer des clous ou des vis transforment vite le liquide en encre noire si on ne prend pas ces précautions. La température de l'eau varie lentement, $0^{\circ},1$ par heure tout au plus. Toutefois, lorsqu'on change l'eau, si celle-ci est à une température inférieure à celle de la salle, il faut attendre plusieurs heures avant de faire des mesures, ou bien agiter fréquemment.

Les chiffres suivants montrent bien la nécessité d'attendre en pareil cas.

Température de la salle : $22^{\circ},5$; température de l'eau : 18° C. Aucune agitation.

Temps au bout desquels ont été effectuées les mesures (en minutes).	Volumes ramenés à 0° et sous 1 atmosphère (en cm^3).
3	9,72
18	9,74
32	9,75
41	9,76
57	9,78
63	9,78
147	9,86
162	9,88
174	9,89
1560	9,70

La pression étant demeurée légèrement inférieure à la pression atmosphérique, une rentrée d'air n'expliquerait pas la contraction observée le lendemain. Les valeurs trop fortes

sont dues aux couches d'eau de la surface supérieure qui sont à une température plus élevée que celle indiquée par le thermomètre plongeant à mi-hauteur du liquide.

D'ailleurs le lendemain la température du bain et celle de la salle étaient de 22° C. et j'ai obtenu alors pour deux nouvelles expériences les résultats concordants qui suivent.

Première expérience.

Temps au bout desquels ont été faites les mesures (en minutes).	Volumes ramenés à 0°, sous 1 atmosphère (en cm ³).
1	9,74
6	9,73
16	9,73
36	9,72

Deuxième expérience.

Temps au bout desquels les mesures ont été faites (en minutes).	Volumes ramenés à 0°, sous 1 atmosphère (en cm ³).
1	1,42
6	1,42
26	1,42
56	1,43
116	1,42
326	1,42

MATIÈRES PREMIÈRES

Benzène.

J'ai utilisé du « benzène cristallisable, exempt de thiophène, pour analyses » fourni par les établissements Rhône-Poulenc. Le détail des vérifications que j'ai effectuées va suivre et nous verrons que ce benzène est somme toute très propre, de telle sorte que je n'ai pas eu besoin de le purifier.

Recherche du thiophène. — Je n'ai pas obtenu de coloration bleue en ajoutant un peu de benzène à une solution d'isatine dans l'acide sulfurique.

J'ai essayé alors le réactif mercurique en suivant les indications de Denigès⁽²⁹⁾. On chauffe au bain-marie le mélange suivant :

{ Oxyde mercurique	5 gr.
{ Acide sulfurique pur	20 cm ³
{ Eau distillée	100 cm ³

jusqu'à dissolution complète de l'oxyde et on filtre après refroidissement. Il faut ajouter à ce réactif une solution de benzène dans de l'alcool méthylique exempt d'acétone. Pour vérifier cette absence d'acétone, j'ai versé, en agitant, 15 cm³ d'alcool méthylique dans 5 cm³ de réactif mercurique. Après un séjour de 15 minutes dans un bain-marie à eau bouillante, je n'ai observé aucun précipité.

J'ai effectué alors le mélange suivant :

{ Réactif mercurique	5 cm ³
{ Alcool méthylique	15 cm ³
{ Benzène	2 cm ³

L'apparition d'une opalescence légère a lieu au bout d'un temps t qui, exprimé en secondes, est relié à la quantité Q de thiophène, en centigrammes par litre de benzène, par les égalités :

$$Q = \frac{400}{t} \quad \text{si} \quad t < 40 \text{ secondes,}$$

$$Q = \frac{400}{t} - 1,3 \quad \text{si} \quad t > 40 \text{ secondes.}$$

Denigès recommande d'avoir $10 < t < 40$ lorsque cela est possible.

Or, même au bout de 10 minutes, je n'ai pas obtenu d'opalescence. Le réactif essayé avec du benzène impur m'avait donné d'excellents résultats pour déceler le thiophène même lorsque l'isatine ne donnait plus de coloration. C'est donc que cette impureté avait été éliminée très soigneusement.

Recherche du sulfure de carbone. — J'ai utilisé la méthode de Stavorinus⁽³⁰⁾ qui consiste à oxyder le soufre à l'état d'acide sulfurique par l'eau oxygénée. Voici le résultat d'une de ces réactions.

J'ai mélangé les liquides suivants :

{ Alcool éthylique (96°)	70 cm ³
{ Solution de soude à 8 %	10 cm ³
{ Benzène à étudier	25 cm ³

Au bout de demi-heure, j'ai ajouté 5 cm³ de perhydrol (eau oxygénée à 100 volumes). Plusieurs heures après, j'ai chauffé au bain-marie jusqu'à évaporation de la plus grande partie de l'alcool et du benzène. J'ai neutralisé la soude avec une solution d'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide du liquide et j'ai ajouté une solution de chlorure de baryum. Je n'ai pas observé à proprement parler de préci-

pité, mais une légère opalescence qui provenait bien du benzène et non des réactifs. Mais la très petite quantité de soufre ainsi décelée était notablement inférieure à celle que renfermait un échantillon de benzène impur que j'avais soumis aux opérations suivantes : cinq distillations en présence de chlorure d'aluminium anhydre, deux distillations et deux cristallisations fractionnées.

Oxygène.

L'oxygène que j'ai utilisé était tout simplement de l'oxygène fourni par la distillation de l'air liquide et livré sous forte pression dans des tubes en acier. Il renferme 0,7 à 1 % d'azote. J'effectue le dosage en partant de 100 à 200 cm³ et en absorbant l'oxygène par du pyrogallate de potassium. Le résidu est agité avec du chlorure cuivreux ammoniacal qui le débarrasse de la petite quantité d'oxyde de carbone formée au cours de l'oxydation du pyrogallate par un gaz aussi riche en oxygène.

Cet oxygène était introduit dans un réservoir que nous allons décrire. Ce réservoir n'était jamais parfaitement vidé d'air et la proportion d'azote arrivait à atteindre 1 à 1,4 % dans les tubes à réaction.

J'avais essayé la décomposition par la chaleur du permanganate de potassium ; mais j'y ai renoncé de peur que les poussières très fines d'oxydes de manganèse n'arrivent jusque dans les tubes malgré plusieurs filtrations. La décomposition de l'oxylithe par l'eau, ou l'électrolyse de l'eau étaient peu commodes et j'ai préféré tolérer la présence d'un peu d'azote.

Le réservoir à oxygène est constitué par un gros tube de pyrex (diamètre : 9 cm. ; longueur : 35 cm.) renfermant 4 ou 5 grammes de chaux sodée destinée à retenir de l'anhydride carbonique s'il y en a quelques traces. Il commu-

nique avec un gros tube en U, en pyrex également (diamètre : 3 cm., longueur totale : 40 cm.). Le volume total du premier réservoir est d'environ 2.250 cm³. Le tube en U renferme de l'anhydride phosphorique sur des billes et des petits cylindres de verre. Cet anhydride sert à dessécher l'oxygène. Un gros robinet à trois voies permet d'introduire commodément l'oxygène du tube en acier. Un premier robinet à voie oblique met le réservoir cylindrique en communication avec le tube en U et un deuxième permet de fermer le tube en U puis de le mettre en communication avec l'ensemble de tubes et de robinets permettant un remplissage commode des tubes à réaction avec l'oxygène sous une pression donnée.

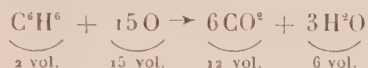
Avant d'effectuer le premier remplissage, je remplis sous pression le premier réservoir isolé du tube en U et je vide ce dernier pour éviter l'emploi d'un oxygène trop desséché par un séjour de plusieurs journées au contact de l'anhydride phosphorique. Les gaz trop bien privés de vapeur d'eau réagissent en effet moins facilement.

Tout cet appareil est entièrement soudé et comporte de gros robinets tenant le vide. Il m'a donné satisfaction. Au contraire, j'ai dû abandonner un premier appareil en verre comportant trois bouchons de liège entièrement recouverts de golaz. Ce golaz, même assez fraîchement fondu, permet de vider l'appareil, mais ne supporte pas longtemps une surpression de 1 à 2 atmosphères. Des fuites se produisent alors et s'il survient quelques dépressions momentanées, on constate de petites rentrées d'air.

Le tube en U doit être assez large et les voies des robinets pas trop étroites (3 à 4 mm.) pour permettre de faire assez rapidement un bon vide dans tout l'appareil. Il est commode de fixer celui-ci sur une planchette avec des cales de liège de formes convenables et du fil de cuivre recuit.

MARCHE DES EXPÉRIENCES EN TUBES SCELLÉS

Dans un tube en pyrex soigneusement lavé et séché, je place une petite ampoule renfermant une masse connue de benzène. Le tube est ensuite rempli avec de l'oxygène sous une pression calculée de telle façon que la composition soit : $C^6H^6 + 15 O$ qui correspond à la combustion complète en eau et anhydride carbonique.



Le tube est agité pour briser l'ampoule et placé dans un four électrique à résistance chauffante déjà porté à une température telle que la pression initiale du mélange soit de 1 atmosphère. La température est maintenue constante pendant toute la durée du chauffage. Puis le tube retiré du four est refroidi brusquement et les gaz sont refoulés par du mercure dans une burette graduée communiquant avec un réservoir de mercure de façon à pouvoir mesurer le volume total des produits gazeux de la réaction.

Je fais trois ou quatre analyses de ceux-ci en prélevant chaque fois 13 à 18 cm³. J'absorbe l'anhydride carbonique par une solution concentrée de potasse, l'oxygène par du pyrogallate de potassium, l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux ammoniacal.

Nous allons revenir sur chacune de ces opérations pour les examiner en détail.

Préparation et remplissage des tubes.

Tubes. — Les tubes utilisés étaient en pyrex. Longs de 20 à 28 centimètres, ayant 32 mm. de diamètre extérieur,

ils avaient un volume de 140 à 200 cm³. L'épaisseur du pyrex était de 1 mm. environ.

Aux deux extrémités étaient soudés des tubes plus étroits (diamètre intérieur : 6 à 7 mm., longueur : 4 à 7 cm.) qui permettaient de les sceller commodément, d'introduire et d'extraire les gaz.

Au nombre de douze, ils portaient un numéro gravé à l'acide fluorhydrique.

Jeaugeage. — Le tube était rempli de mercure propre. Je notais la température et la masse de mercure introduit.

Lavage. — Le tube était d'abord lavé avec quelques centimètres cubes d'acide nitrique fumant légèrement chauffé qui dissolvait la plus grande partie du mercure et aussi des résidus de l'oxydation provenant de l'expérience précédente. Après un lavage à l'acide nitrique étendu, puis à l'eau distillée, je plongeais entièrement le tube dans une solution d'acide sulfurique (3 à 4 volumes d'eau pour 1 d'acide à 66°B) saturée de bichromate de potassium, où il séjournait au moins 48 heures. Venaient ensuite un lavage à l'eau distillée suivi d'un séjour de 24 heures au moins dans une solution aqueuse de potasse assez concentrée, un nouveau lavage suivi d'un séjour de même durée dans une solution d'acide nitrique pur (2 à 3 volumes d'eau pour un volume d'acide à 36°B). Enfin le tube était lavé abondamment et demeurait deux ou trois jours plongé dans de l'eau distillée trois fois renouvelée.

Il était ensuite mis à égoutter dans une grande éprouvette lavée au mélange sulfochromique et fermée avec du papier filtre. Le séchage s'effectuait ainsi lentement à l'abri des poussières. Au besoin, il était terminé en envoyant dans le tube légèrement chauffé un courant d'air sec filtré sur un tampon de coton.

Remplissage. — Le remplissage était effectué de façon que

la pression totale du mélange fût au début égale à 76 cm. de mercure, à la température de chauffe. Ainsi se trouvaient imposées à la fois la masse de benzène et la pression de l'oxygène au moment du remplissage.

Le benzène pur était introduit dans une petite ampoule fragile en pyrex qui était scellée lorsqu'elle en renfermait, avec toute la précision possible, la quantité calculée. Ce remplissage par tâtonnements était suivi à l'aide d'une balance très amortie, sensible à 0,1 mgr., fidèle à 0,3 ou 0,4 mgr. environ.

L'ampoule vide, puis pleine, était pesée sur une microbalance. Un viseur permettait de lire le millième de milligramme, mais la fidélité ne dépassait pas le centième. Compte tenu des quatre équilibres, cela faisait une précision de 0,04 mgr. sur le poids de benzène. Celui-ci variait pour la plupart des expériences entre 20 et 30 mgr. La précision relative était au moins de $\frac{1}{500}$, souvent meilleure.

Les poids, en platine, avaient été étalonnés par comparaison avec le poids de 0,5 gr. (0,499989 gr.) vérifié à Sèvres. La correction de poussée de l'air sur une masse m de benzène était : $+\frac{m}{2225}$. Elle ne dépassait pas 0,015 mgr.

et pourrait être négligée. Mais j'en ai tenu compte pour éviter une erreur systématique. Connaissant la masse de benzène (qui pouvait différer de 0,06 mgr. au plus de celle que je voulais obtenir), je calculais la pression de remplissage pour l'oxygène et la température à laquelle je devais chauffer le mélange (très voisine de celle que j'avais préalablement choisie). Nous reviendrons plus loin sur ces calculs que j'ai tenu à grouper avec d'autres.

L'ampoule était placée dans le tube à réaction dont l'une des extrémités était scellée; de l'autre côté j'étirais légèrement le tube terminal à 4 ou 5 cm. de son extrémité pour pouvoir sceller facilement et adapter d'abord un caoutchouc

à vide qui le reliait à un robinet à trois voies. Celui-ci permettait de mettre en communication, soit avec une pompe à huile faisant le vide, soit avec le réservoir à oxygène sec qui a été décrit. Un manomètre à mercure était branché sur le tube reliant le robinet au tube à réaction. Ce dernier était placé dans une boîte en bois à parois épaisses munie d'un couvercle bien ajusté et recouverte intérieurement d'une feuille de zinc. Un thermomètre donnait la température de cette enceinte et par suite celle des gaz introduits dans le tube.

En manœuvrant convenablement les robinets, je faisais le vide (pression résiduelle 2 à 3 mm. de mercure), j'introduisais de l'oxygène sec, je vidais à nouveau. Après avoir répété trois fois ces opérations, je faisais le remplissage proprement dit sous la pression calculée. Cette pression variait de 240 à 300 mm. de mercure. Elle était réalisée à 0,8 ou 1 mm. près, donc avec une précision relative de $\frac{1}{300}$.

Je scellais le tube étiré avec une flamme courte et chaude.

Avant d'introduire le tube dans le four, il fallait briser l'ampoule de benzène en agitant vigoureusement. Si on se contentait de chauffer, l'ampoule se brisait avec une petite explosion qui réduisait l'enveloppe de pyrex en poudre très fine et pouvait même briser l'extrémité du tube à réaction lorsque l'ampoule y avait été coincée par agitation.

Chauffage des tubes et mesure des températures.

Four. — Le four utilisé était le four à résistance électrique chauffante qui a été décrit dans un chapitre précédent. Il était alimenté par le courant alternatif du secteur (110 volts aux bornes environ). Un rhéostat et un interrupteur à mercure étaient placés en série dans le circuit. Un voltmètre donnait la différence de potentiel efficace entre les deux

extrémités de la résistance chauffante. J'agissais moi-même sur le rhéostat en tenant compte autant que possible du retard entre les variations de la puissance dépensée et celles de la température (voir la figure 14).

Un tube de pyrex pénétrant jusqu'au fond du four permettait d'insuffler de l'air pour abaisser de quelques degrés la température lorsque cela devenait utile. Des tampons d'amiante arrivant jusqu'aux extrémités du tube épais en cuivre fermaient le four.

Mesure des températures. — Pour mesurer la température à l'intérieur du four, j'ai employé soit un thermomètre à mercure soit un couple thermo-électrique.

Les thermomètres à mercure à atmosphère d'azote m'ont permis de travailler jusqu'à 500° environ. J'ai utilisé des thermomètres de la maison Conin gradués jusqu'à 600° et un thermomètre en verre vert gradué jusqu'à 610° C. Bien que gradués jusqu'à 600° les premiers ne supportent pas un chauffage de plusieurs heures vers 530° à 550° C. Le verre se ramollit, le volume du réservoir augmente, le mercure rétrograde. Pour le ramener à sa position initiale, on chauffe à une température de plus en plus élevée jusqu'à ce que le volume du réservoir ayant doublé ou triplé on s'aperçoive de l'accident.

Bien entendu ces thermomètres doivent être recuits au préalable à une température assez élevée. Il y a un déplacement du 0 qui peut atteindre 10 à 15°. Il faut avant et après chaque expérience vérifier le 0, ou un point fixe; je vérifiais le point 100° en faisant bouillir de l'eau et en envoyant la vapeur dans une colonne en verre entourée d'un manchon où circulait la vapeur. Je trouvais ainsi des nombres supérieurs à 100°, car le recuit supprimait les résidus de dilatation du réservoir. Pour un thermomètre, j'ai obtenu des nombres inférieurs à 100° de 10° environ; je pense qu'il avait été recuit à une température assez élevée

pour que, sous l'influence de la pression, le volume du réservoir ait déjà commencé à augmenter. Outre la vérification du point 100°, je comparais de temps en temps ces thermomètres au thermomètre en verre vert gradué jusqu'à 610° dont le déplacement du 0 est demeuré inférieur à 7° et pour lequel j'ai contrôlé le point d'ébullition du soufre en me servant d'un couple thermo-électrique comme intermédiaire.

Les thermomètres étaient placés dans un tube en pyrex de diamètre à peine supérieur et plongeait entièrement dans le four pour éviter une correction incertaine de colonne émergente. Il fallait les retirer légèrement pendant quelques secondes pour faire les lectures. Si la colonne de mercure était toute entière dans la partie chaude du four, l'extrémité du tube était plus froide : à la longue du mercure distillait vers cette partie froide. On observait ainsi la formation d'index dont la longueur totale arrive à être équivalente à une dizaine de degrés. Le thermomètre fréquemment étalonné demeure utilisable. La présence de ces index entraîne toutefois une petite correction dont le calcul est semblable à celui de la correction de colonne émergente. Désignons par N_{100} l'indication du thermomètre à 100° C., par n_{100} le nombre de divisions correspondant à la longueur de l'index à 100°. Si nous ne tenons pas compte de l'index, nous donnerons pour une température t la valeur :

$$t' = N + 100 - N_{100}$$

lorsque l'indication du thermomètre sera N . La valeur correcte est :

$$t = N + 100 - N_{100} + n_t - n_{100}$$

n_t désignant la longueur de l'index à t° . En tenant compte de la valeur du coefficient de dilatation du mercure dans les thermomètres, on a sensiblement :

$$t - t' = n_t - n_{100} = n_{100}(t - 100) 0,000156.$$

Pour $t = 500^{\circ}$ C. et $n = 10^{\circ}$; $t - t' = 0^{\circ},6$.

De 400° à 600° C. j'ai utilisé en outre un couple thermo-électrique aludel chromel plus commode que les thermomètres.

La composition de ces alliages est la suivante :

<i>Chromel.</i>		<i>Aludel.</i>	
Nickel.....	90	Nickel.....	94
Chrome.....	10	Manganèse.....	3
		Aluminium.....	2
		Silicium.....	1

Jusque vers 1000° la force électromotrice est une fonction presque linéaire de la différence de température entre la soudure chaude et la soudure froide.

J'ai pu ainsi étalonner le couple en comparant sa force électromotrice aux indications d'un thermomètre à mercure jusque vers 500° et en prolongeant la courbe jusque vers 580° . J'ai utilisé aussi le point d'ébullition du soufre pour contrôler l'étalonnage. La force électromotrice était déterminée à un facteur constant près grâce à un microampèremètre. La résistance de ce dernier étant de 163 ohms, j'ai dû placer en série une résistance de 350 ohms environ faite d'un fil, de diamètre 0,05 mm. et de résistance au mètre 260 ohms, enroulé sur une plaque d'ébonite puis recouvert de paraffine fondue et de papier paraffiné.

Les deux fils (chromel et aludel) sont soudés à une extrémité au chalumeau, en présence de borax. Sur une longueur de 50 cm., ils sont isolés et placés dans un tube de pyrex ayant 9 mm. de diamètre intérieurement. Puis les deux fils sont serrés chacun contre un fil de cuivre au moyen de deux bornes placées dans une enceinte fermée, en bois, dans laquelle plonge un thermomètre. Celui-ci donne la température de l'enceinte qui est la température de la soudure froide.

L'un des fils de cuivre reliant les soudures froides au microampèremètre est interrompu et une grosse borne en cuivre joue le rôle d'interrupteur. Le microampèremètre est sous une cloche reposant sur un plan de verre ; la résistance placée en série est sous le microampèremètre. Il est bon de placer sous la cloche une coupelle renfermant de la soude caustique.

La figure 19 donne les déviations de l'aiguille en fonction des différences de température des deux soudures ; l'étalonnage est valable pour une température de la salle voisine de 18° C.

Écarts de températures.	Déviations.
—	—
300° C.	38,4
350	44,7
400	50,9
450	57,0
500	63,0
550	69,1
600°	75,1

Au voisinage de 500°, 6 divisions correspondent à 50°. 1° correspond à 0,12 division. Les lectures sont faites à 0,1 division près, donc à 1° près.

Sur le thermomètre les lectures sont faites à 0°,2 près, mais la précision effective est de 1° environ. De plus le couple a beaucoup moins d'inertie.

Chauffage. — Le tube est introduit dans un four électrique auxiliaire chauffé vers 200 à 250°, puis au bout de quelques minutes dans le four qui a été décrit. Ce dernier a été chauffé au préalable à la température choisie et je m'arrange pour qu'un apport de chaleur compense, aussi rapidement que possible, le refroidissement causé par

cette introduction. Au bout de 2 à 3 minutes, l'équilibre

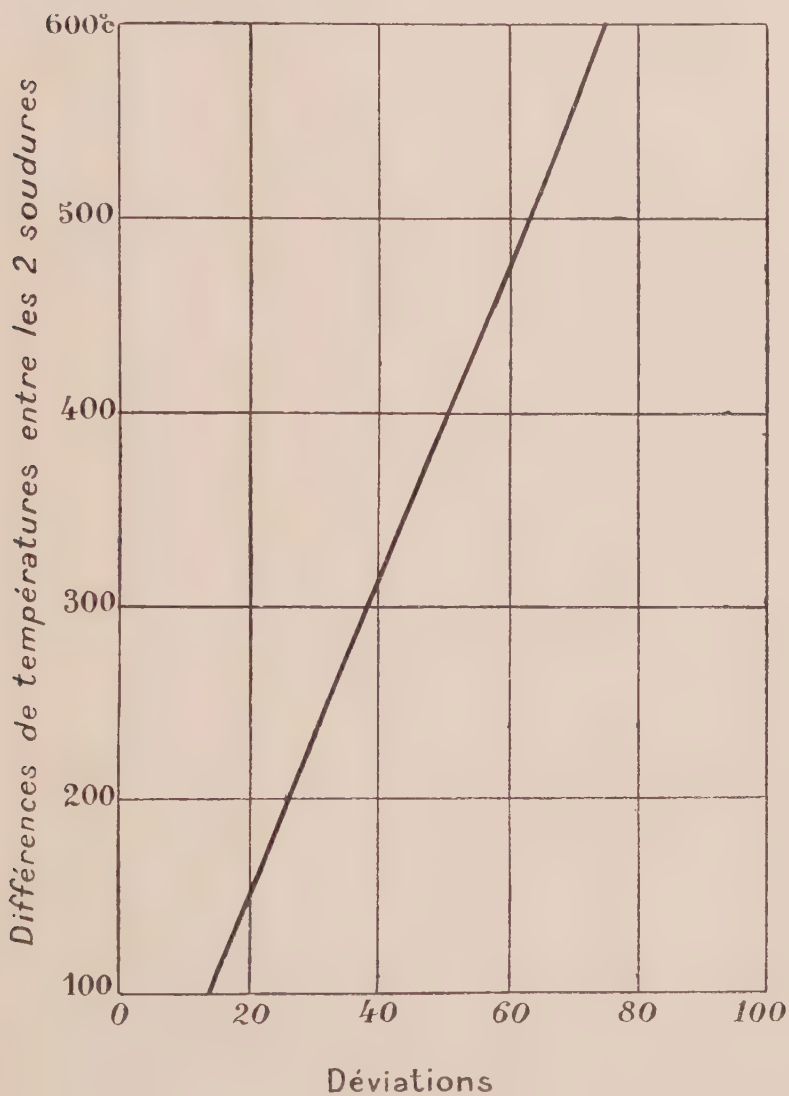


FIG. 19.

thermique est atteint. Si l'apport de chaleur est trop important, j'en compense l'excès en insufflant un peu d'air

au fond du four. En agissant sur le rhéostat et en tenant compte du retard dû à la propagation de la chaleur à partir

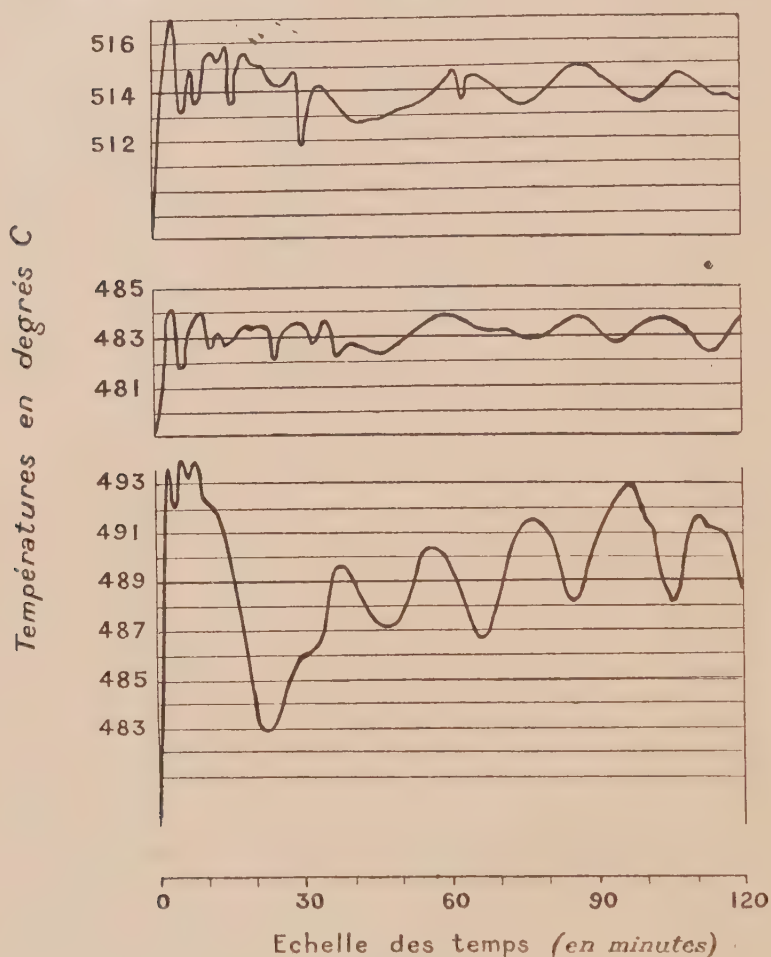


FIG. 20.

des spires chauffantes vers l'intérieur du four, je cherche à avoir des oscillations de température aussi petites que possible. La figure 20 représente trois courbes donnant la température, exprimée en degrés, au cours du temps. Les deux premières se rapportent à des expériences normales. On

voit qu'après une période d'oscillations pouvant atteindre 3° de part et d'autre de la température choisie et qui dure 20 à 25 minutes, il est possible de limiter les écarts à 1° C. au-dessus ou au-dessous. Pour des durées de chauffe de 5 heures ou de 8 heures, on arrive à un bon réglage avec de grands paliers de température.

La troisième courbe se rapporte à l'un des premiers essais. Je n'insufflais pas d'air froid dans le four au cours de la période de début. On peut juger ainsi des progrès réalisés.

Refroidissement. — Le tube retiré du four est soumis à un courant d'air, puis refroidi par des applications locales de papier filtre humide et enfin placé dans un courant d'eau froide. Au bout de 2 à 3 minutes, il passe de 400° ou 500° C. à la température de 18 à 20° C. Ce refroidissement rapide permet de définir convenablement la durée du chauffage.

Ouverture des tubes. — Mesure du volume des gaz.

Ouverture des tubes. — Le tube maintenu sur un plan incliné est d'abord mis en communication avec un réservoir plein de mercure au moyen d'un caoutchouc à vide relié au fond du réservoir et par où s'écoule le mercure. Dans ce caoutchouc, je place à l'avance un morceau de tube capillaire contre lequel j'écrase la pointe du tube scellé. De la même manière, je mets en communication l'autre extrémité du tube scellé avec la burette graduée de 100 cm³ qui a été décrite au début de ce chapitre. Le mercure du réservoir refoule tous les gaz dans la burette. Je ferme alors le robinet qui termine celle-ci.

Comme le tube est plein de mercure, je fais un nouveau jaugage qui me permet de vérifier que le volume n'a pas

varié et qu'il n'y a pas eu d'erreur au cours de la première détermination. Le tube est ensuite soumis aux lavages pour servir à nouveau.

Mesure du volume des gaz à la température ordinaire. — La température m'est donnée par un thermomètre placé dans le vase cylindrique à côté de la burette. Avec la lunette du cathétomètre, je lis le volume des gaz et la différence de niveau du mercure dans la burette et dans son réservoir. J'utilise la règle graduée en duralumin déjà décrite. Je note enfin la pression atmosphérique.

En modifiant la hauteur du réservoir, je fais varier la pression et au bout de quelque temps je lis à nouveau la température, le volume et la pression. Entre chaque mesure, j'attends au moins 30 minutes et même plusieurs heures lorsque cela est possible.

Ces mesures pour des pressions différentes et des températures voisines me permettent d'une part d'éviter une erreur de lecture, d'autre part de contrôler les corrections dues aux tensions de vapeurs dont nous allons maintenant nous occuper.

Mesure du volume des gaz à des températures variant de -10° à $+4^{\circ}$ C. — Le vase cylindrique est alors rempli d'eau salée et de glace pilée et je mets en marche le moteur qui entraîne l'agitateur déjà décrit. Deux thermomètres sont placés près de la burette à des hauteurs différentes et je vérifie que leurs indications sont concordantes. J'arrête l'agitateur juste au moment de faire les lectures. Celles-ci sont compliquées par la formation de givre sur la paroi extérieure du vase. Il faut essuyer le givre et opérer aussi vite que possible. J'attends au moins 40 minutes avant de faire la première lecture et 20 minutes avant de faire les lectures suivantes. Je fais également varier la pression. La première mesure est effectuée au-dessous de 0° ; les autres pour des températures de plus en plus élevées jusque vers $+4^{\circ}$.

Tensions de vapeurs. — En comparant les mesures effectuées à la température ordinaire de 17° à 19° C. et les mesures effectuées au-dessous de 0°, je détermine directement

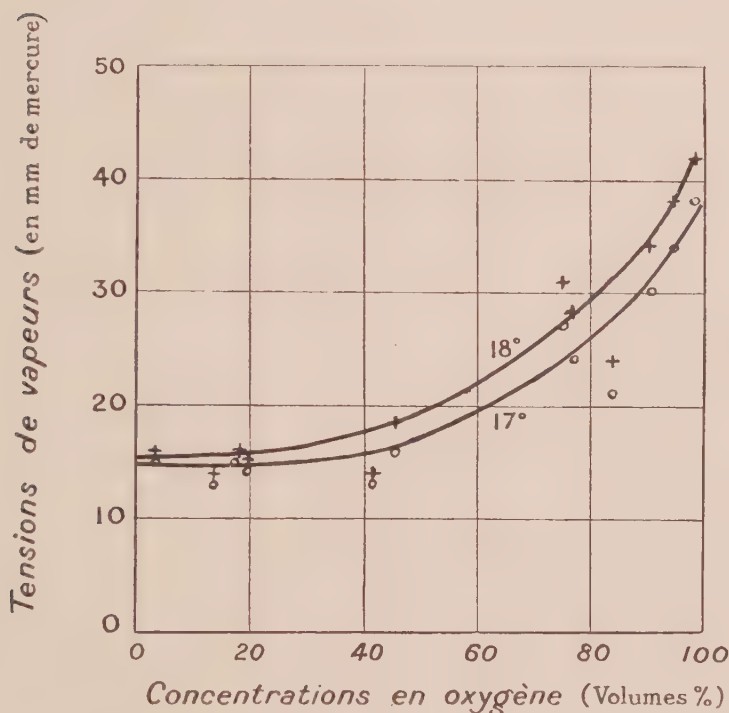


FIG. 21.

la tension des vapeurs mélangées au gaz qui renferment de l'eau, du benzène et des traces d'autres produits.

Voici d'abord quelques données numériques sur les tensions de vapeur de l'eau et du benzène :

Températures en degrés C.	Tensions de vapeurs saturantes en mm. de mercure.	
	Benzène.	Glacé.
—	—	—
0°	26,5	4,6
— 10°	14,9	2,0

J'ai obtenu les résultats suivants :

Teneurs en oxygène (volumes %)	Hypothèses faites sur la tension des vapeurs (en mm. de mercure).	Tensions de vapeurs calculées (en mm. de mercure).	
		à 17° C.	à 18° C.
3,5	à — 5° 3 mm.	15	16
14,1	+ 3° 6	13	14
18,6	— 4° 4	15	16
19,5	— 2° 5	14	15
41,8	— 3° 4	13	14
45,6	— 2° 5	16	18
75,6	— 10° 4	27	31
77,2	— 2° 7	24	28
84,6	0° 9	22	25
91,1	— 4° 7	30	34
95,2	— 10° 5	34	38
98,5	— 1° 12	38	42

J'ai tracé ainsi les deux courbes de la figure 21 qui m'ont permis de faire une correction de tension de vapeurs sur le volume total des gaz.

Le volume total ainsi corrigé et ramené à 0° sous la pression de 1 atmosphère variait de 37 à 70 cm³.

ANALYSE DES GAZ

Principe. — J'absorbe l'anhydride carbonique avec une solution concentrée de potasse, l'oxygène avec du pyrogallate de potassium et l'oxyde de carbone avec une solution de chlorure cuivreux ammoniacal. Le réactif est jeté après chaque analyse de façon à n'utiliser que des solutions fraîches. De petites corrections sont nécessaires pour tenir compte des vapeurs mélangées aux gaz.

Dispositif expérimental. — L'appareil qui sert à l'analyse des gaz a été décrit au chapitre précédent; nous avons vu qu'il se compose essentiellement d'une burette graduée communiquant avec un réservoir à mercure et aussi, par l'intermédiaire d'un robinet, avec une pipette à gaz peu différente de la pipette de Drehschmidt dans laquelle s'effectuent les absorptions (*fig. 15*). Nous avons vu aussi comment s'effectuent la circulation des gaz de la pipette dans la burette ou inversement et la mesure des volumes et des pressions. La burette graduée est placée dans un bain d'eau à température uniforme et très lentement variable.

Marche d'une analyse. — Après avoir éliminé les dernières gouttelettes d'acide sulfurique qui ont servi au lavage de la burette, j'introduis 13 à 15 cm³ du gaz à analyser sous une pression allant de 740 à 900 mm. de mercure. Au bout de 10 minutes environ, je lis le volume et la différence de niveau du mercure dans la burette et dans le réservoir. J'introduis une solution concentrée de potasse dans la pipette, j'amène les gaz à son contact, et j'agite. Quelques minutes après, je renvoie les gaz dans la burette et j'élimine la potasse que je remplace par une solution fraîche

de pyrogallate de potassium. J'attends 5 à 10 minutes pour lire le nouveau volume et la nouvelle différence de niveau; ceci fait j'envoie les gaz dans la pipette pour les agiter 5 minutes avec le pyrogallate de potassium. Je fais alors un nouveau transvasement et de nouvelles lectures après un repos de 5 à 10 minutes. Pendant ce temps le pyrogallate est éliminé et remplacé par de l'eau pour laver la pipette; cette eau est chassée à son tour et remplacée par du chlorure cuivreux en solution ammoniacale. J'envoie les gaz dans la pipette et j'agite 1 minute avant de les renvoyer momentanément dans la burette pour remplacer la solution cuivreuse par un peu de la même solution fraîche, de façon à mettre le résidu en contact 1 ou 2 minutes avec du chlorure cuivreux ammoniacal n'ayant que très peu d'oxyde de carbone à fixer. Enfin les gaz sont renvoyés dans la burette et j'effectue au bout de 10 à 15 minutes la dernière mesure de volume et de différence de niveau.

Il ne reste plus qu'à laver la pipette et la burette avec de l'ammoniaque, de l'eau et de l'acide sulfurique étendu de la moitié de son volume d'eau.

Dosage de l'anhydride carbonique.

L'absorption est faite par une solution aqueuse de potasse caustique renfermant au litre 600 gr. de « potasse pour analyses en pastilles » fournie par Poulenc. 50 cm³ de ce réactif renferment 30 gr. de potasse et 37,7 cm³ d'eau; d'où une masse spécifique de 1,35 gr./cm³.

Pour un volume total de gaz de 12 à 16 cm³ (à 0°, sous la pression de 1 atmosphère) j'emploie 2 à 5 cm³ de réactif et j'agite pendant 3 à 5 minutes. Dans ces conditions l'absorption est totale. Voici quelques chiffres :

1^{er} exemple. — Composition en volumes % : CO² : 32,3 ; O² : 32,8 ; CO : 33,2 ; résidu 1,7. — Volume total : 14 cm³ en-

viron. — Température extérieure 19° C. — Agitation régulière.

2 cm ³ KOH (600 gr. au litre).		
Temps de contact avec le réactif en minutes.	Volumes (à 0°, avec p = 1 atm.) en cm ³ .	CO ² absorbé en volumes " "
0	14,17	0
1 2	9,66	31,83
1 1/2	9,60	32,25
3	9,59	32,32

4 cm ³ KOH (600 gr. au litre).		
Temps de contact avec le réactif en minutes.	Volumes (0° — 1 atm.) en cm ³ .	CO ² absorbé en volumes %.
0	13,87	0
1	9,40	32,23
3	9,39	32,30
5	9,39	32,30

2^e *exemple*. — Composition en volumes % : CO² : 3,1 ; O² : 89,9 ; CO : 5,5 ; résidu : 1,5. — Volume total : 14,2 cm³. — Température extérieure 18° C. — Agitation régulière.

REMARQUE. — La solution de potasse avait été saturée au préalable de vapeurs de benzène.

2 cm ³ KOH (600 gr. au litre).		
Temps de contact avec le réactif en minutes.	Volumes (0° — 1 atm.) en cm ³ .	CO ² absorbé en volumes %.
0	14,23	0
1/2	13,93	2,11
1 1/2	13,82	2,88
3	13,78	3,16
5	13,78	3,16

Ces tableaux montrent que l'absorption est rapide. Néanmoins, j'attendais au moins 5 minutes et de plus pour les mélanges riches en anhydride carbonique (à partir de 75 %) j'opérais ainsi : après 2 minutes de contact avec 3 cm³ de solution potassique, j'envoyais les gaz dans la burette graduée, j'éliminais la solution que je remplaçais par 1,5 à 2 cm³ de potasse neuve; je ramenait les gaz au contact de celle-ci pendant 3 à 4 minutes. Cette précaution n'est pas indispensable, mais si des traces de solution sont entraînées jusque dans la burette graduée, ce qui est très rare, on ne risque pas d'avoir un dégagement gazeux notable au contact de traces d'acide sulfurique.

Dosage de l'oxygène.

J'absorbe l'oxygène avec une solution de pyrogallate de potassium obtenue en mélangeant dans un tube à essais portant 2 traits de repère 1 volume d'une solution d'acide pyrogallique (250 gr. au litre; masse spécifique 1,08 gr./cm³) avec 4 à 6 volumes d'une solution aqueuse de potasse caustique (600 gr. au litre; masse spécifique 1,35 gr./cm³). Le mélange est effectué au moment de l'emploi et ne se conserve pas.

Cette solution se rapproche beaucoup de celle que conseille Liebig [voir le traité de Treadwel⁽³¹⁾], à savoir :

- { 1 volume de solution de pyrogallol à 25 %;
- { 5 à 6 volumes de potasse à 60 %.

Un centimètre cube de ce mélange absorbe 12 cm³ d'oxygène et l'absorption est rapide au-dessus de 15° C. De plus une solution de pyrogallol à la concentration ci-dessus ne dégagerait pas d'oxyde de carbone.

Une étude systématique de l'absorption de l'oxygène par

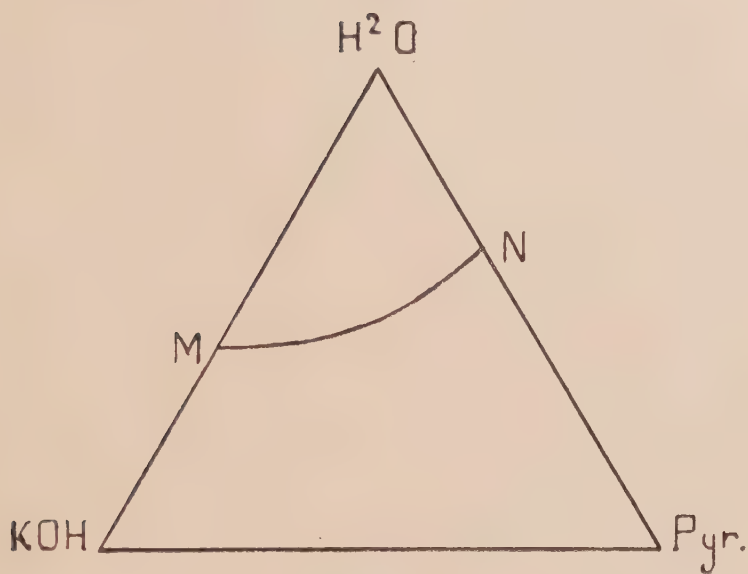


FIG. 22 (haut).

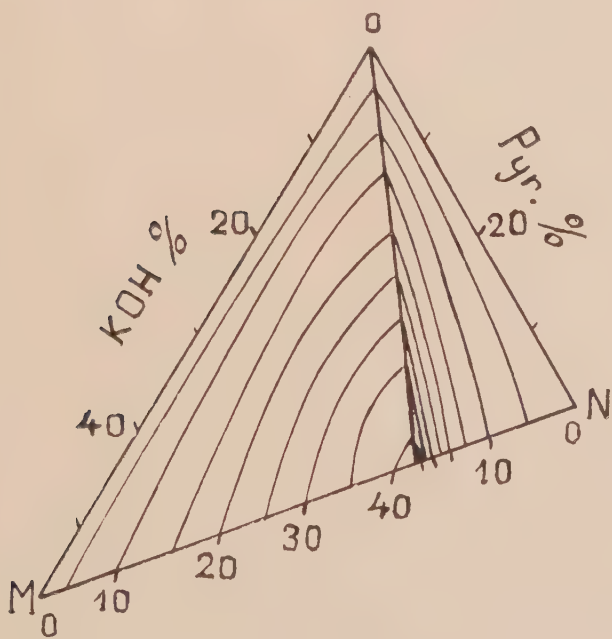


FIG. 22 (bas).

le mélange ternaire : eau, potasse, acide pyrogallique a été publiée en 1922 par Hoffmann⁽³²⁾. Les résultats essentiels sont condensés sur deux des graphiques donnés par l'auteur et je les ai reproduits sur la figure 22.

Sur le premier est tracée la courbe MN qui sépare les mélanges ternaires homogènes des mélanges hétérogènes. Les mélanges liquides homogènes sont donnés par les points situés au-dessus de la ligne MN.

M : 57,5 % de potasse ;
N : 37,6 % de pyrogallol.

C'est cette région qui est reproduite en bas à plus grande échelle. Les courbes marquées 10, 20, 30, 40 correspondent à des solutions absorbant 10, 20, 30 ou 40 fois leur volume d'oxygène. On a un maximum d'absorption sur une ligne qui correspond à peu près à 2 parties (en masses) de potasse pour 3 de pyrogallol.

Le mélange que j'ai utilisé a la composition suivante, en masses :

Pyrogallol.....	3,1 à 3,9 %
Potasse.....	38,4 à 37,0 %
Eau.....	58,5 à 59,1 %

Il absorbe bien environ 12 fois son volume d'oxygène.

Hoffmann recommande la solution suivante qui absorbe 35 fois son volume d'oxygène :

Pyrogallol.....	20 grs
Potasse.....	20 grs
Eau.....	60 grs

Il la réalise en mélangeant une solution de 40 grs de pyrogallol dans 90 cm³ d'eau avec 70 grs d'une solution de potasse de densité 1,55. Mais il n'a pas étudié la formation d'oxyde de carbone et comme la solution de Liebig m'a

paru très suffisante, c'est elle que j'ai adoptée. Je vais préciser d'ailleurs par quelques mesures la vitesse d'absorption de l'oxygène et la quantité d'oxyde de carbone formée.

1^{er} exemple. — Volume initial 14 cm.³ environ. Composition en volumes % : CO² : 32,3; O² : 32,8; CO : 33,2; résidu 1,7.

Température extérieure 19° C. Agitation régulière.

2 cm ³ de réactif.		
Temps de contact en minutes.	Volumes 0° — 1 atm. en cm ³ .	O ² absorbé en volumes %.
0	9,59	0
1 2	6,22	23,78
1 1 2	5,15	31,33
2 1 2	5,04	32,11
5	5,01	32,32
Après introduction de 2 cm ³ de réactif en plus.		
Temps.	Volumes.	O ² absorbé.
0	5,01	32,32
1	4,96	32,67
3	4,96	32,67

4 cm ³ de pyrogallate de potassium.		
Temps de contact en minutes.	Volumes 0° — 1 atm. en cm ³ .	O ² absorbé en volumes %.
0	9,39	0
1	5,11	30,86
3	4,86	32,66
5	4,85	32,73

2° *exemple*. — Volume initial 14,2 cm³. Composition en volumes % : CO² : 3,1 ; O² : 89,9 ; CO : 5,5 ; résidu 1,5.

Température extérieure 18°. Agitation régulière.

4 cm ³ de pyrogallate de potassium.		
Temps de contact en minutes.	Volumes 0° — 1 atm. en cm ³	O ² absorbé en volumes %.
0	13,73	0
1/2	10,78	20,73
1	1,40	86,65
2	1,01	89,39
3	1,00	89,46
5	1,00	89,46

Donc avec 3 à 5 cm³ de réactif et au bout de 5 minutes d'agitation, j'obtiens bien une absorption complète.

Ces résultats numériques sont représentés par les courbes de la figure 23. Si on ramène le volume total à 100 on a, au lieu de 4 et 2 cm³, 28,4 et 14,2 volumes de réactif. A gauche les deux courbes sont relatives à 28,4 volumes ; la courbe de droite se rapporte à 14,2 volumes.

Reste à connaître l'ordre de grandeur du volume d'oxyde de carbone produit au cours de cette absorption. La formation d'un peu d'oxyde de carbone est notable lorsqu'on a un mélange très riche en oxygène. De plus pour la diminuer, il m'a semblé préférable de mettre dès le début un excès de pyrogallate de potassium.

Voici une analyse portant sur de l'oxygène renfermant 0,7 % d'azote environ :

Volume initial (0° — 1 atm.) : 216,0 cm³.

Après agitation avec du pyrogallate de potassium :
2,16 cm³.

Après agitation avec du chlorure cuivreux ammoniacal :
1,50 cm³.

Oxyde de carbone formé : 0,3 %.

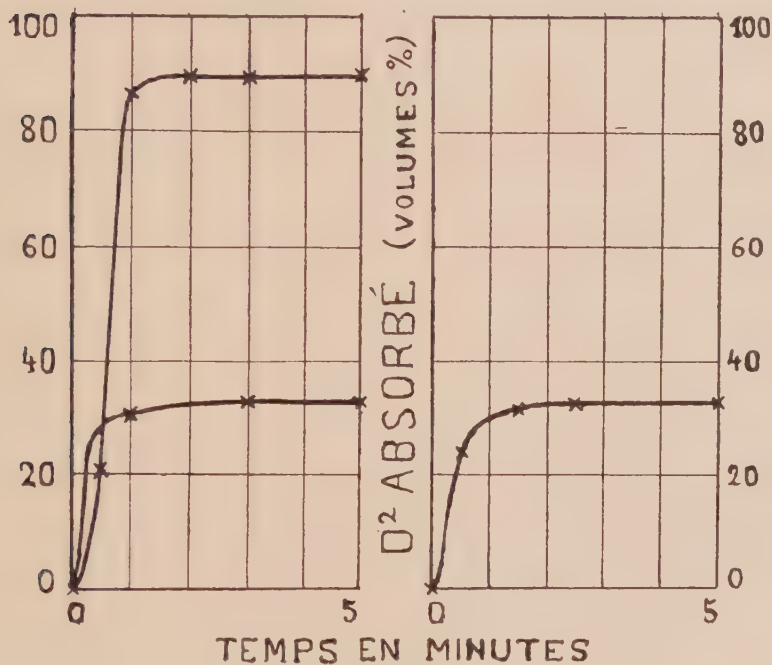


FIG. 23.

Cette proportion maxima n'est nullement prohibitive. Pour les mélanges renfermant plus de 75 % d'oxygène, je retranche 0,1 à 0,2 % d'oxyde de carbone au profit de l'oxygène.

J'ai pu ainsi renoncer à l'emploi d'une solution alcaline d'hydrosulfite de sodium pour absorber l'oxygène. J'avais remarqué que, d'une part l'absorption était moins rapide et risquait d'être moins complète qu'avec le pyrogallate de potassium, et que d'autre part ce réactif ne se conservait pratiquement pas, même avec deux solutions séparées. Il compliquait enfin les lavages de la pipette à gaz et du mercure.

Dosage de l'oxyde de carbone.

Treadwell⁽³³⁾ indique la solution ammoniacale de chlorure cuivreux de préférence à la solution chlorhydrique, qui ne réalise pas une absorption complète. Il conseille les proportions suivantes :

Agiter 200 grs de chlorure cuivreux commercial avec une solution de 250 grs de chlorure d'ammonium dans 750 cm³ d'eau. Ajouter à 3 volumes de la solution 1 volume d'ammoniaque de densité :

$$0,910 [24^{\circ},2 \text{ Baumé} - 25 \% \text{ NH}_3]$$

J'ai préparé la solution indiquée de chlorure cuivreux et de chlorure d'ammonium. Je lui ai ajouté de l'ammoniaque de densité :

$$0,92 [22^{\circ} \text{ Baumé}; 194 \text{ grs NH}_3 \text{ au litre}]$$

jusqu'à redissolution presque complète du précipité blanc.

Il m'a fallu ajouter à 3 volumes de solution 1,24 volume d'ammoniaque à 22° Baumé; mais ce volume d'ammoniaque à 22° Baumé équivaut à 0,996, soit 1 volume d'ammoniaque à 24°,2 Baumé. La solution décantée est conservée dans des flacons pleins, bien bouchés, en présence de cuivre en fils ou en poudre fine.

L'absorption de l'oxyde de carbone par cette solution ammoniacale de chlorure cuivreux est très rapide : au bout de 5 à 10 secondes d'agitation, on ne voit plus varier le volume du résidu. Mais il ne faut pas croire qu'elle soit nécessairement complète : il y a un équilibre qui est très rapidement atteint. Dès que la teneur en oxyde de carbone du mélange dépasse 5 %, il est nécessaire de faire passer les gaz dans la burette et de recommencer un nouveau traitement avec 2 cm³ environ de réactif neuf.

Drehschmidt et plus tard Treadwell⁽³³⁾ recommandent un procédé semblable pour économiser le réactif, car ils font servir plusieurs fois le chlorure cuivreux. Or, même en n'utilisant que du réactif neuf et en en prenant un volume égal au volume d'oxyde de carbone, on n'a pas une absorption complète.

Voici quelques chiffres :

1^{er} exemple. — Volume total : 14,5 cm³ (0° — 1 atm.). Composition en volumes % : CO² : 7,75 ; O² : 74,05 ; CO : 16,6 ; résidu : 1,6.

Température extérieure 18° C.

Traitements successifs.	Volumes de CO absorbés en cm ³ .	CO absorbé en volumes %.	Écart en volumes %.
4 cm ³ de Cl Cu ammoniacal pendant 2 minutes	2,355	16,27	0,34
2 cm ³ de Cl Cu ammoniacal neuf pendant 1 minute	2,405	16,61	

2^e exemple. — Volume total 15,16 cm³ (0° — 1 atm.). Composition en volumes % : CO² : 67,1 ; O² : 9,9 ; CO : 21,7 ; résidu : 1,3.

Température extérieure 18° C.

Traitements successifs.	Volumes de CO absorbés en cm ³ .	CO absorbé en volumes %.	Écart en volumes %.
4 cm ³ de Cl Cu ammoniacal pendant 2 minutes	3,245	21,40	0,30
2 cm ³ de Cl Cu ammoniacal neuf pendant 1 minute	3,29	21,70	

3^e exemple. — Volume total 13,87 cm³ (0° — 1 atm.).
Composition en volumes. % : CO² : 32,3 ; O² : 32,8 ; CO : 33,2 ;
résidu : 1,7.

Température extérieure 19° C.

Traitements successifs.	Volumes de CO absorbés en cm ³ .	CO absorbé en volumes %.	Écart en volumes %.
4 cm ³ de Cl Cu ammoniacal pendant 1 minute	4,56	32,88	0,36
2 cm ³ de Cl Cu ammoniacal neuf pendant 1 minute	4,61	33,24	

La teneur en oxyde de carbone étant toujours inférieure à 40 %, je n'ai pas fait de mesures sur des mélanges plus riches. On voit que cette erreur ne dépend guère de la richesse en oxyde de carbone dès que celle-ci n'est plus trop petite. Elle dépend plutôt du volume occupé par le résidu gazeux, comme cela doit être pour une pression d'équilibre, lorsque la température reste sensiblement constante. Pour les mélanges gazeux que j'ai eu à analyser, l'erreur aurait été de 0,3 % et cela montre bien la nécessité de faire l'absorption en deux fois.

Ambler⁽³⁴⁾ a publié en 1925 des recherches méthodiques sur l'absorption de l'oxyde de carbone par des solutions de sels cuivreux. Il a confirmé que la solution chlorhydrique de ce sel l'absorbait très incomplètement, tandis que la solution ammoniacale l'absorbait complètement, mais à condition de ne pas avoir absorbé plus de 5 % de son volume d'oxyde de carbone. Jusque vers 15 % l'erreur commise n'est pas importante. Ambler qui opérait sur des volumes cinq à dix fois plus grands que les miens et en présence de 20 à 40 cm³ d'un gaz non absorbé remarque que la

fixation est achevée au bout d'une minute, ce qui est en harmonie avec mes propres mesures.

On peut aussi consulter un mémoire de Moser et Hanika⁽³⁵⁾, contemporain de celui d'Ambler, mais moins intéressant et moins précis.

Damiens⁽³⁶⁾ a proposé une solution de sulfate cuivreux dans l'acide sulfurique concentré. Lebeau et Bedel⁽³⁷⁾ ont amélioré ce réactif en lui ajoutant du β naphтол. Ambler a constaté dans ces conditions une absorption complète, même avec un réactif qui avait fixé beaucoup d'oxyde de carbone; mais l'opération est plus lente et dure plusieurs minutes. Je n'ai pas essayé ce réactif, ayant mis au point l'absorption par le chlorure cuivreux ammoniacal qui est très rapide.

Enfin, j'ai constaté que la tension de vapeur d'ammoniac dans les gaz résiduels est tout à fait négligeable. Un lavage à l'acide sulfurique concentré est sans action visible sur le volume de ces gaz.

REMARQUE. — Le chlorure cuivreux ammoniacal absorbe aussi les carbures éthyléniques et l'acétylène. Quelques essais d'absorption à l'eau de brome ne m'ont pas permis de déceler une teneur appréciable en carbures éthyléniques. Comme l'eau de brome absorbe aussi le benzène, il faut comparer l'absorption qu'elle produit à une absorption du benzène par l'acide sulfurique fumant. Nous y reviendrons. Quant à l'acétylène, il donnerait avec la solution ammoniacale de chlorure cuivreux un précipité rouge caractéristique. Je n'en ai pas constaté la formation. (Il convient pour effectuer cette dernière réaction au cours d'une analyse complète d'éviter toute trace de pyrogallate de potassium qui donnerait une coloration rouge violacée.)

Résidu.

Le résidu varie de 1 à 1,8 % et renferme au moins 1 à 1,4 % d'azote. Le petit excédent provient en grande partie de rentrées d'air, soit au moment du remplissage ou de l'ouverture des tubes, soit au cours de l'analyse. Il m'a paru illusoire de tenter une analyse eudiométrique. En effet, même en traitant tous les gaz d'une expérience, le résidu total ne dépasserait pas 1 cm³ dont le tiers au plus pourrait être autre chose que de l'azote. Or ce résidu renferme souvent un peu de benzène dont la combustion fausse complètement l'analyse eudiométrique. L'eau de brome et l'acide sulfurique fumant réalisent difficilement l'absorption complète de ce benzène et de plus ils attaquent le mercure très rapidement. On obtiendrait de meilleurs résultats en refroidissant vers — 60° C. Mais on pourra vérifier que ce résidu ne varie pas régulièrement en fonction de la température et semble bien lié à de petites rentrées d'air se produisant au hasard.

Les tensions de vapeur et l'analyse des gaz.

Je vais indiquer comment j'ai résolu les deux problèmes suivants :

1° tenir compte des tensions de vapeur du benzène non oxydé, de l'eau et des traces d'autres produits de l'oxydation qui se trouvent dans les gaz à la fin de l'expérience ;

2° éliminer les tensions de vapeur que peuvent introduire les réactifs au cours de l'analyse.

1^{er} problème. — Vapeurs dans les gaz.

Le seul moyen efficace de s'en débarrasser est de refroidir à une température suffisamment basse. A cet effet, j'ai fait circuler lentement les gaz à cinq ou six reprises dans un serpentin en pyrex à parois minces plongé dans un vase Dewar renfermant un mélange de carboglace et d'acétone. La température s'abaissait à -65°C. environ.

L'eau et le benzène sont alors très bien condensés, comme le prouve l'examen des tensions de vapeurs :

Benzène.

Température en degrés C.	Tensions de vapeurs en mm. de mercure.
0°	26,5
— 10	14,9
— 35,1	1,38
— 58,6	0,12

Glace.

Température en degrés C.	Tensions de vapeurs en mm. de mercure.
0°	4,58
— 10	1,97
— 30	0,29
— 50	0,03

En fait, les résultats de l'analyse d'une portion des gaz préalablement refroidie diffèrent peu des résultats de l'analyse d'une portion non refroidie. J'ai fait la comparaison pour onze cas bien choisis de façon à construire des courbes et un tableau donnant, en fonction de la teneur en oxygène du mélange, les corrections à apporter pour tenir compte de ces vapeurs. Cela permet de supprimer ensuite cette circulation dans le serpentin refroidi à -65°C. opération assez longue et délicate si on désire avoir une bonne condensation et éviter toute rentrée d'air.

Voici le détail de ces mesures.

Teneur en oxygène en volumes %.	Corrections exprimées en volumes %.		
	Sur CO ² .	Sur CO.	Sur O ² .
3,4	0,2	0	— 0,2
13,9	0	0	0
19,4	0,2	— 0,3	0,1
28,3	— 0,2	0	0,2
41,1	— 0,3	0,1	0,2
53,2	0,2	— 0,4	0,2
74,5	— 0,2	— 0,2	0,4
83,2	— 0,5	0	0,5
90,1	— 0,3	— 0,1	0,4
94,0	— 0,2	— 0,3	0,5
97,4	— 0,4	0,1	0,3

Ces valeurs sont reportées sur la figure 24 et elles permettent de tracer les trois courbes donnant les corrections à apporter aux analyses.

Au lieu de ce graphique, on peut utiliser le tableau à double entrée suivant qui s'en déduit.

Teneurs en oxygène.	0	30	45	65	70	85	90	95	100
Corrections sur CO ² .	0	— 0,1	— 0,2		— 0,3			— 0,4	
Corrections sur CO.			0		— 0,1	— 0,2	— 0,1	0	
Corrections sur O ² .	0	+ 0,1	+ 0,2	+ 0,3	+ 0,4		+ 0,5		+ 0,4

2^e problème. — Tensions de vapeur des réactifs.

Acide sulfurique. — Il est nécessaire à la fin de chaque analyse de laver la burette graduée avec une solution acide pour éviter que des traces de potasse, d'ammoniaque ou de

sels cuivreux n'absorbent une partie des gaz au début de l'analyse suivante. Comme il serait très incommode de

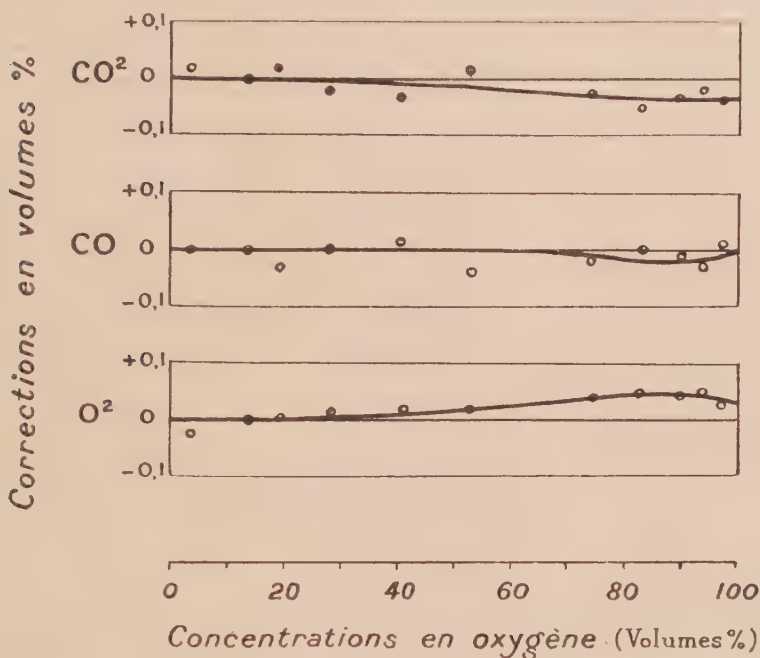


FIG. 24.

sécher complètement cette burette chaque fois, j'ai fait ce lavage avec de l'acide sulfurique à peine étendu d'eau. La tension de vapeur de l'acide est faible dès qu'on dépasse 60 grs d'acide $\text{SO}_4 \text{H}^2$ dans 100 grs du mélange. Pour 100 grs par exemple on a :

tension de vapeur à 18° C. : 1,20 mm. de mercure ;

tension de vapeur à 20° C. : 1,24 mm. de mercure.

Cela correspond à peu près à 1,1 volume d'acide à 66° Baumé pour 1 volume d'eau. J'ai utilisé le mélange de 1,5 à 2 volumes d'acide avec 1 volume d'eau et j'ai négligé la tension de vapeur.

De plus cet acide diminue fortement la tension de vapeur du benzène lorsque celle-ci est importante, ce qui est avantageux.

Voici un exemple net.

Température constante 16°.

Opérations successives.	Volumes en cm ³ .	Pressions totales en mm. de mercure.	Tensions de vapeur de benzène en mm. de mercure.
Air sec.....	14,29	738	0
20 minutes après avoir introduit 3 à 4 gouttes de benzène	14,89	769	61
10 minutes après avoir introduit 2 ou 3 gouttes d'acide sulfurique servant au lavage.....	14,60	766	43,6
10 minutes plus tard	14,60	766	43,6
10 minutes plus tard	14,59	766	43,2

Le calcul de la tension de vapeur de benzène se fait ainsi. Soit Δp cette tension. En appliquant à l'air la loi de Mariotte on a :

$$14,29 \times 738 = 14,89 \times (769 - \Delta p)$$

$$\Delta p = 61 \text{ mm. de mercure.}$$

De même

$$14,29 \times 738 = 14,60 \times (769 - \Delta p')$$

$$\Delta p' = 43,6 \text{ mm. de mercure.}$$

A 16° les tables de constantes donnent comme tension de vapeur saturante 63 mm. de mercure. La saturation était donc à peu près atteinte, et 2 ou 3 gouttes d'acide ont abaissé de 17,4 mm. la tension de vapeur et cela en moins de 10 minutes, temps de contact minimum avant la première lecture.

Potasse caustique. — La solution utilisée renfermait 600 grs de potasse au titre. A cette concentration, la tension de vapeur saturante est faible, probablement de l'ordre de 4 à 8 mm. de mercure à des températures allant de 16 à 19° C. J'ai mesuré directement l'abaissement de tension de vapeur d'eau provoquée par ce réactif.

Température constante 17° C.

Opérations successives.	Volumes en cm ³ .	Pressions en mm. de mercure.	Abais- sements de tension de vapeur en mm. de mercure.
Air saturé de vapeur d'eau 20 minutes après l'introduction de 1 à 2 gouttes d'eau	14,73	747,7	"
10 minutes après l'introduction de 0,5 cm ³ de solution potassique..	14,50	753,4	6,2
10 minutes plus tard	14,50	753,5	6,2

La tension de vapeur à 17° C. étant de 14 mm. de mercure, elle est réduite de moitié environ en présence de ce réactif. Je n'en ai pas tenu compte, étant donné la difficulté d'une estimation correcte; nous en reparlerons à propos de la précision des analyses,

Reste la tension de vapeur du benzène. C'est un fait bien connu en analyse que cette vapeur est absorbée par l'eau et par un grand nombre de réactifs en solutions aqueuses, notamment par la potasse. Rappelons pour fixer les idées les mesures effectuées par Korbuly reproduites par Treadwell⁽³⁸⁾. Korbuly agitait 5 cm³ d'eau pendant 3 minutes avec environ 60 cm³ d'air renfermant 3,16 % de vapeur de benzène.

Cm ³ de gaz employés successivement.	Titre en volumes du benzène.	Volumes de benzène absorbés par l'eau au bout de 3 minutes.
58,98	3,16	1,28 cm ³ = 2,17 %
61,14	3,16	0,80 1,31
58,32	3,16	0,52 0,89
59,86	3,16	0,44 0,72
60,78	3,16	0,28 0,46
59,88	3,16	0,08 0,01
60,20	3,16	0,02 0,00

E. Sainte-Claire-Deville obtint en 1900 des résultats analogues.

Aussi est-il recommandé de saturer à l'avance la solution potassique avec du benzène. C'est ce que j'ai fait pour quelques-unes des premières analyses de gaz. Je plaçais pendant trois à cinq jours cette solution dans un cristalliseur en présence de benzène en excès sous une cloche reposant sur un plan de verre. On obtient ainsi une évaluation assez correcte du volume d'anhydride carbonique absorbé; reste à se débarrasser des vapeurs de benzène avant de continuer l'analyse.

Un moyen héroïque consiste à les absorber avec de l'acide sulfurique fumant. L'opération est faisable, mais elle est longue et délicate. On ne peut pas l'effectuer sur le mercure, car celui-ci est attaqué avec formation de boues blanchâtres

et dégagement important d'anhydride sulfureux, même à la température ordinaire. Il faut ensuite agiter le gaz avec une solution de potasse pour absorber l'anhydride sulfureux et les fumées d'anhydride sulfurique. Après quelques essais, j'ai renoncé à cette méthode.

J'ai essayé alors d'agiter les gaz avec une solution de potasse caustique non saturée de benzène (2 à 3 cm³ pour un volume initial de 14 à 15 cm³), ceci après absorption correcte de l'anhydride carbonique. La nouvelle diminution de volume est bien due au benzène absorbé, mais elle ne dépasse pas 0,4 % comme le montre le tableau suivant :

Teneurs en O ² , abstraction faite des vapeurs en volumes %.	Teneurs en CO ² , abstraction faite des vapeurs en volumes %.	C ⁶ H ⁶ absorbé par la solution potas- sique (600 gr. au l.) en volumes %.
90,4	2,6	0,3
84,0	4,0	0,2
68,6	10,4	0,4
51,8	18,6	0,4
44,9	22,7	0,3
34,4	30,6	0,3
24,8	42,1	0,2
21,2	46,0	0,2
17,5	53,0	0,1

C'est dire que cette méthode échoue complètement. En effet, lorsque par exemple la teneur en oxygène est supérieure à 75 % la tension de vapeur est certainement supérieure à 20 mm. de mercure (ceci a été prouvé expérimentalement en refroidissant vers — 4° comme nous l'avons indiqué). Même pour une pression initiale de 800 mm. de mercure, le benzène représente encore en volumes plus de 2,5 %.

En définitive, j'ai tourné la difficulté en comparant ces

analyses à des analyses effectuées sur des gaz débarrassés du benzène par circulation dans un serpentin refroidi à -65°C .

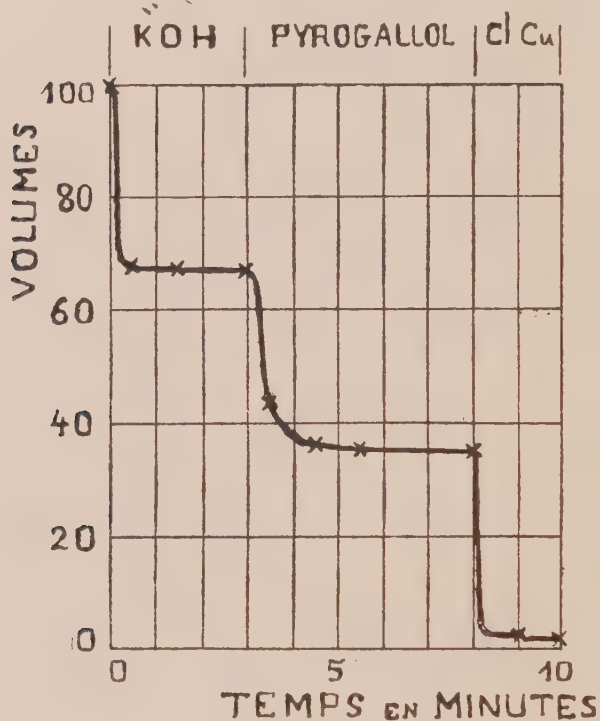


FIG. 25.

A condition d'opérer toujours dans des conditions identiques, j'ai pu dresser un tableau de corrections déjà donné précédemment. J'ai pu ainsi utiliser une solution de potasse non saturée de benzène et ne plus me préoccuper de la tension de vapeur de ce dernier.

Pyrogallate de potassium. — La solution de pyrogallate de potassium presque aussi concentrée en potasse que la précédente donne lieu aux mêmes remarques.

Chlorure cuivreux ammoniacal. — J'avais cru au début de

mes analyses que cette solution ammoniacale pouvait laisser une tension de gaz ammoniac non négligeable dans le résidu gazeux. J'agitais donc ce résidu avec de l'acide sulfurique peu étendu d'eau qui me sert pour les lavages de la burette. Plus tard, j'ai cherché à apprécier directement le résultat de ce traitement à l'acide sulfurique sur le volume

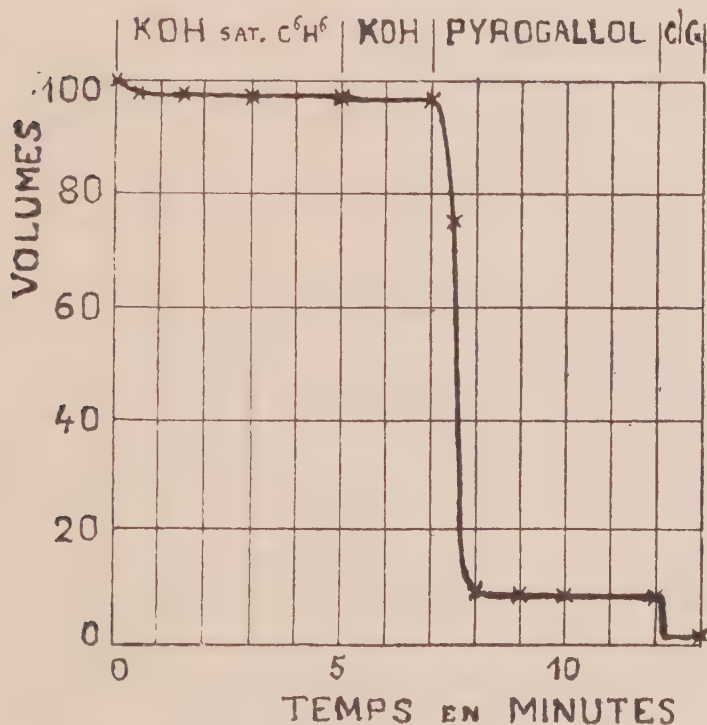


FIG. 26.

résiduel. J'ai toujours constaté qu'il était nul si l'opération était bien conduite et plutôt néfaste si on n'attendait pas une quinzaine de minutes avant de lire le volume du résidu.

Ceci s'explique. A la fin de l'analyse, la plupart du temps, quelques gouttes de réactif sont entraînées jusque dans la burette graduée. Si on a affaire à de l'acide sulfurique beaucoup plus visqueux qu'une solution d'ammoniaque, il faut

dra attendre plus longtemps pour que ce liquide soit rassemblé à la surface du mercure et que la mesure de volume soit correcte. En outre, cet acide réagissant sur de petites quantités d'ammoniaque produit des échauffements locaux et comme le volume du résidu est petit et que le sommet de la burette n'est pas complètement immergé dans l'eau, il faut attendre plus longtemps pour que l'équilibre de température s'établisse. J'ai supprimé bien entendu ce lavage à l'acide sulfurique tout à fait inutile.

Ambler⁽³⁴⁾ s'est préoccupé, lui aussi, dans des conditions un peu différentes, de la pression résiduelle du gaz ammoniac. Pour un volume final de 23 à 37 cm³, il obtenait après lavage à l'eau une diminution de volume allant de 0,1 à 1 cm³. Prenons, par exemple, 1 cm³ pour 40. Le résidu occupe dans mes analyses 0,4 cm³ environ; cela ferait 0,01 cm³ d'ammoniac. Comme le volume total est de 15 cm³, l'erreur serait de 0,07 %, donc négligeable. Or, d'une part il s'agit là d'un maximum, d'autre part il reste toujours dans la burette des traces d'acide sulfurique qui absorbent presque tout cet ammoniac. Il n'y a donc pas contradiction entre les mesures d'Ambler et les miennes.

Les figures 25 et 26 sont deux schémas d'analyses complètes en ne considérant que les temps de contact des réactifs avec les gaz, abstraction faite des temps nécessaires pour mesurer correctement les volumes.

DÉTAIL DES CALCULS POUR LA PRÉPARATION ET LE DÉPOUILLEMENT DES ANALYSES EN TUBES SCELLÉS

Calculs avant le chauffage.

Volume. — Le volume du tube est déterminé par un jaugeage au mercure. On l'obtient en divisant la masse M de mercure introduite par la densité d de ce liquide à la température mesurée au moment du jaugeage. $V = \frac{M}{d}$. d est donné par des tables.

Masse de benzène. — La masse de benzène est mesurée directement avec une microbalance. Mais si on veut que le chauffage se fasse à une température donnée, cette masse est imposée.

Soit V' le volume du tube à la température absolue T du tube chaud. La masse de benzène est, en désignant par V_m le volume moléculaire.

$$m = \frac{78 \times 2}{17} \times \frac{273}{T} \times \frac{V'}{V_m}.$$

Si on exprime V en cm^3 et si on pose : $V_m = 22,396 \text{ cm}^3$ m est exprimé en milligrammes. Nous ferons cette convention. On a alors :

$$m = \frac{111,77}{T} \times V'.$$

Soit V le volume à la température de 18°C .

$$m = \frac{111,77}{T} \times \left(1 + \frac{T - 291}{10^5} \right) V$$

formule qui tient compte de la dilatation du pyrex.

J'ai dressé un tableau donnant les valeurs de m pour $V = 1 \text{ cm}^3$ et pour des températures croissant de 10° en 10° de 350° à 600° C. En voici une partie pour fixer les idées.

Températures en degrés C.	Masses de benzène par cm^3 .
350	0,1801 mgr.
400	0,1668
450	0,1554
500	0,1454
550	0,1366

Connaissant chaque fois le volume du tube, je trouvais rapidement à l'aide de ce tableau la masse de benzène à introduire. La masse réellement introduite était toujours voisine.

Oxygène introduit. — Tous les calculs qui suivent seront faits à partir de la masse de benzène m , réellement introduite dans l'ampoule. Elle sera exprimée en milligrammes; les volumes le seront en cm^3 .

Le volume d'oxygène pur, à 0° , sous une atmosphère est :

$$V_0 = \frac{22,396 \times 15}{2 \times 78} \times m.$$

Calculons la pression de l'oxygène au moment du remplissage. L'oxygène n'est pas pur. Nous désignerons par P un coefficient de pureté qui sera le quotient du volume d'oxygène pur contenu dans un certain volume par ce volume total lui-même. Si par exemple l'oxygène renferme $1,4 \%$ d'azote, $P = 0,986$.

Soit $t^\circ \text{C}$ la température au moment du remplissage et V le volume du tube. La pression H de l'oxygène introduit, exprimée en mm. de mercure à 0° est :

$$H = \frac{V_{0^{\circ}}}{V} \times \frac{1}{p} \times 760 \times \frac{273 + t}{273}$$

$$= \frac{22,396 \times 15 \times 760}{2 \times 78 \times 273} \times \frac{1}{p} \times m \times \frac{1}{V} \times (273 + t).$$

Si $P = 0,986$ on a :

$$\log H = 0,78384 + \log m + \text{colog } V + \log (273 + t).$$

C'est la formule que j'ai utilisée. Il faut faire une petite correction ΔH sur la pression H pour l'exprimer en mm. de mercure à t° . Il existe pour cela des tables.

Enfin si p est la pression atmosphérique du moment, la hauteur du mercure dans le manomètre sera :

$$h = p - (H + \Delta H).$$

Calculs après le chauffage et l'ouverture du tube.

Volume des gaz. — Soit V le volume lu sur la burette et auquel on a fait subir la correction de calibrage et celle du double ménisque dont nous avons parlé. La température est $t^{\circ}\text{C}$ et la pression $p + h - f + \delta p$, expression dans laquelle p désigne la pression atmosphérique, h la différence de niveau (positive ou négative) entre le mercure de la burette et celui du réservoir, f la tension des vapeurs (qui dépend de la température et de la teneur en oxygène des gaz) et δp une correction pour ramener le mercure de t° à 0° .

Le volume des gaz à 0° sous la pression d'une atmosphère est :

$$V_0 = \frac{V \times (p + h - f + \delta p) \times 273}{760 \times (273 + t)}.$$

Analyse des gaz. — Chaque volume lu doit être ramené dans les conditions normales de température et de pression (0° — 1 atm.). La formule est semblable à la précédente. Soit v'_0 le volume lu

$$v'_0 = \frac{v'_0 \times (p + h - \delta p) \times 273}{760 \times (273 + t)}.$$

On a ainsi les volumes suivants :

volume initial.....	v_0
volume après traitement par la potasse.....	v_1
volume après traitement par le pyrogallate de potassium.....	v_2
volume après traitement par le chlorure cuivreux ammoniacal.....	v_3

D'où, exprimées en volumes pour cent, les proportions suivantes :

$$\text{Anhydride carbonique.} \quad C_{\text{co}^2} = \frac{100}{v_0} (v_0 - v_1).$$

$$\text{Oxygène.....} \quad C_{\text{o}^2} = \frac{100}{v_0} (v_1 - v_2).$$

$$\text{Oxyde de carbone.....} \quad C_{\text{co}} = \frac{100}{v_0} (v_2 - v_3).$$

$$\text{Résidu.....} \quad C_r = \frac{100}{v_0} v_3.$$

On recommence les calculs pour chacune des deux, trois ou quatre analyses et on fait la moyenne. Ces valeurs moyennes doivent encore être corrigées, comme nous l'avons indiqué, pour tenir compte des vapeurs.

Dans la suite, pour ne pas compliquer la notation, C_{co^2} , C_{o^2} , C_{co} et C_r représenteront les valeurs moyennes corrigées.

Proportions relatives des trois gaz : CO^2 , CO et O^2 . — Elles sont égales respectivement à :

$$C_{CO^2} \times \frac{100}{100 - C_p},$$

$$C_{CO} \times \frac{100}{100 - C_p},$$

$$C_{O^2} \times \frac{100}{100 - C_p},$$

exprimées en volumes pour cent.

Proportion de carbone combiné dans CO et CO². — Dans *m* mgrs de benzène il y a : $\frac{12}{13} \times m$ milligrammes de carbone. Dans *V*₀ cm³. du mélange gazeux (qui est le volume total des gaz) il y en a :

$$0,5357 \times V_0 \times \frac{C_{CO^2} + C_{CO}}{100}.$$

En faisant le rapport et en multipliant par 100 on trouve le pourcentage suivant :

$$0,5357 \times V_0 \times (C_{CO^2} + C_{CO}) \times \frac{13}{12 m}.$$

Oxygène libre, oxygène combiné. — L'oxygène restant libre est, exprimé en cm³. :

$$\frac{V_0}{100} \times C_{O^2}.$$

$$\text{L'oxygène dans CO et CO}^2 : \frac{V_0}{100} \left(C_{CO^2} + \frac{1}{2} C_{CO} \right).$$

$$\text{L'oxygène dans CO, CO}^2 \text{ et H}^2\text{O} : \frac{V_0}{100} \left(\frac{5}{4} C_{CO^2} + \frac{3}{4} C_{CO} \right).$$

En divisant ces trois volumes par le volume d'oxygène primitivement introduit et en multipliant par 100 on obtient les proportions d'oxygène libre ou combiné, exprimées en volumes pour cent.

Exemple numérique.

Tube P 15. — Chauffé deux heures à 544°.

Volume. — 1^{er} jaugeage : 153,2 cm³; jaugeage au moment de l'ouverture : 153,1 cm³.

Masse de benzène. — 21,09 milligrammes.

Volume d'oxygène pur introduit. — 45,4 cm³. La pression de l'oxygène impur (1,5 % d'azote) à 19°,9 était de 245,4 mm. de mercure à 0°.

Volume des gaz à l'ouverture :

$$1^{\text{re}} \text{ mesure : } V_0 = \frac{41,86 \times 273 \times 758,2}{290,3 \times 760} = 39,27 \text{ cm}^3.$$

$$2^{\text{e}} \text{ mesure : } V_0 = \frac{39,15 \times 273 \times 811,4}{290,35 \times 760} = 39,30 \text{ cm}^3.$$

Valeur adoptée :

$$V_0 = 39,28 \text{ cm}^3.$$

Détail de la 1^{re} analyse de gaz :

$$v_0 = \frac{14,56 \times 273 \times 774,8}{291 \times 760} = 13,93 \text{ cm}^3.$$

$$v_1 = \frac{4,06 \times 273 \times 590,6}{291 \times 760} = 2,96 \text{ cm}^3.$$

$$v_2 = \frac{2,99 \times 273 \times 572,4}{291 \times 760} = 2,11 \text{ cm}^3.$$

$$v_3 = \frac{0,31 \times 273 \times 526,4}{291 \times 760} = 0,20 \text{ cm}^3.$$

On obtient ainsi les résultats suivants :

	1 ^{re} analyse.	2 ^e analyse.	Moyennes.	Moyennes corrigées pour tenir compte des vapeurs.
	—	—	—	—
C _{CO²}	78,75	78,75	78,8	78,8
C _{O²}	6,10	6,25	6,2	6,4
C _{CO}	13,71	13,63	13,6	13,4
C _r	1,44	1,37	1,4	1,4

Les proportions de CO², CO et O² (en volumes %) sont :

CO² : 79,9

CO : 13,6

O² : 6,5

Le benzène renfermait 19,48 milligrammes de carbone et on en retrouve 19,42 soit 99,7 % dans CO et CO².

Il reste 2,51 cm³ d'oxygène, soit 5,5 % de l'oxygène introduit. Dans CO et CO² on retrouve 33,6 cm³ d'oxygène, soit 74,0 %. Dans CO, CO² et H²O, on en retrouve 42,63 cm³, donc 93,9 %. Le déficit d'oxygène ainsi obtenu est 0,28 cm³, soit 0,6 %.

PRÉCISION

Mesures avant et pendant le chauffage.

Volume du tube. — Le volume est déterminé par un jaugage au mercure. La précision des pesées étant de 1 gr., l'erreur absolue ne dépasse pas 2 grs de mercure, soit moins de 0,15 cm³. L'erreur relative est d'environ $\frac{0,15}{150} = \frac{1}{1000}$. L'erreur sur la température du mercure est d'environ 1°, mais elle n'entraîne sur la densité qu'une erreur inférieure à 10⁻⁴ en valeur relative, donc négligeable.

Masse de benzène. — Nous avons vu que l'erreur était de 0,04 mgr. en valeur absolue et par conséquent au plus de $\frac{1}{500}$ en valeur relative.

Volume d'oxygène. Nous avons montré que l'erreur relative était de $\frac{1}{300}$ environ.

Durée du chauffage. — Le temps de chauffage était déterminé à 2 minutes près, l'incertitude provenant du temps nécessaire pour chauffer et pour refroidir le tube. Mais les expériences demeurent comparables entre elles avec une erreur probablement inférieure à la minute.

Mesure des températures. — L'erreur sur la température est de 1 à 2°.

Mesures après le chauffage.

Volume des gaz. — J'ai donné la formule :

$$V_0 = \frac{V \times (p + h - f + \delta p) \times 273}{760 \times (273 + t)}$$

L'erreur commise sur V est de $0,1 \text{ cm}^3$; il en résulte une erreur relative généralement inférieure à $\frac{1}{500}$. Or p , h et δp sont connus à $0,2 \text{ mm.}$ près. L'erreur relative commise sur ce terme qui vaut de 700 à 900 mm. est égale à $\frac{4}{800} = \frac{1}{200}$. Comme t est connu à $0,2$ près, l'erreur relative commise sur $t + 273$ est d'environ $\frac{1}{1500}$.

L'erreur relative totale commise sur V_0 est donc :

$$\frac{\Delta V_0}{V_0} = \frac{1}{500} + \frac{1}{200} + \frac{1}{1500} = \frac{23}{3000}.$$

En majorant à peine $\frac{\Delta V_0}{V_0} = \frac{8}{1000} = 0,8 \text{ \%}$.

Analyse des gaz. — Les quatre volumes nous sont donnés par des formules semblables

$$v_0 = \frac{v'_0 \times (p + h - \delta p) \times 273}{760 \times (273 + t)}.$$

On a : $\Delta v'_0 = 0,02 \text{ cm}^3$; $\Delta p = \Delta h = 0,2 \text{ mm. de mercure}$ et $\Delta(\delta p) = 0,1 \text{ mm. de mercure}$. Enfin $\Delta t = 0,1$.

$$\begin{aligned} \frac{\Delta v_0}{v_0} &= \frac{\Delta v'_0}{v'_0} + \frac{\Delta(p + h - \delta p)}{p + h - \delta p} + \frac{\Delta(273 + t)}{273 + t} \\ &= \frac{0,02}{v} + \frac{0,5}{p + h - \delta p} + \frac{1}{3000}. \end{aligned}$$

Prenons pour $p + h - \delta p$ la valeur moyenne 750 et posons en majorant un peu : $\frac{v_0}{v'_0} = 1$; $v_0 = 15 \text{ cm}^3$.

$$\Delta v_0 = 0,02 + 0,015 = 0,035 \text{ cm}^3.$$

Cherchons maintenant l'erreur commise sur l'une des

concentrations exprimées en volumes pour cent : C_{O_2} par exemple :

$$C_{O_2} = \frac{100}{v_0} (v_1 - v_2),$$

$$\frac{\Delta C_{O_2}}{C_{O_2}} = \frac{\Delta(v_1 - v_2)}{v_1 - v_2} + \frac{\Delta v_0}{v_0},$$

$$\Delta C_{O_2} = \Delta(v_1 - v_2) \frac{100}{v_0} + \frac{\Delta v_0}{v_0} C_{O_2}.$$

Or $\Delta(v_1 - v_2) = 0,07$; $\frac{\Delta v_0}{v_0} = \frac{7}{3000}$ et $v_0 = 15 \text{ cm}^3$.

Posons $C_{O_2} = 100$ pour avoir une limite supérieure de l'erreur.

Nous obtenons :

$$\Delta C_{O_2} = \frac{7}{15} + \frac{7}{30} = 0,7.$$

L'erreur ne dépasse pas 0,7 % pour chacun des gaz.

Comme nous avons toujours majoré, elle est en général inférieure. De plus je fais la moyenne de 2 à 4 analyses. Il est raisonnable de prendre comme erreur probable 0,4 à 0,5 %.

Nous verrons plus loin comment un calcul un peu plus compliqué permet de vérifier que ce choix est valable et de mieux résoudre le calcul de la précision.

Carbone dans CO et CO_2 ; oxygène libre ou combiné. — Ces quantités étant données par des formules analogues, nous ferons le calcul pour l'oxygène contenu dans CO, CO_2 et H_2O par exemple.

Désignons par u son volume.

$$u = V_0 \times \frac{1}{100} \left(\frac{5}{4} C_{CO_2} + \frac{3}{4} C_{CO} \right),$$

$$\Delta u = \Delta V_0 \times \frac{\left(\frac{5}{4} C_{CO_2} + \frac{3}{4} C_{CO} \right)}{100} + \Delta \left(\frac{5}{4} C_{CO_2} + \frac{3}{4} C_{CO} \right) \times \frac{u}{100}.$$

Nous pouvons prendre $\frac{5}{4} C_{\text{co}^2} + \frac{3}{4} C_{\text{co}} = 100$ valeur qui sera trop forte dans la plupart des cas. Alors :

$$\Delta u = \Delta V_0 + \Delta \left(\frac{5}{4} C_{\text{co}^2} + \frac{3}{4} C_{\text{co}} \right) \frac{V_0}{100}.$$

$$V_0 \text{ diffère peu de } 50 \text{ cm}^3; \Delta V_0 = \frac{8 \times V_0}{1000} = 0,4.$$

$$\Delta C_{\text{co}^2} = \Delta C_{\text{co}} = 0,4.$$

$$\Delta u = 0,8 \text{ cm}^3.$$

On obtient de même les erreurs absolues suivantes :

pour l'oxygène restant : 0,6 cm³,

pour l'oxygène dans CO et CO² : 0,7 cm³,

pour le carbone dans CO et CO² : 0,4 mgr.

Il faut rapporter ces quantités au volume d'oxygène ou à la masse de benzène introduits au moment du remplissage.

Désignons par U le volume de l'oxygène introduit et faisons le calcul pour l'oxygène contenu dans CO, CO² et H²O.

Posons :

$$\frac{u}{U} \times 100 = r.$$

$$\Delta r = \Delta u \times \frac{100}{U} + \frac{\Delta U}{U} \times r.$$

Nous pouvons prendre U = 50 et donner à r sa valeur maxima qui est 100. On a alors :

$$\Delta r = 1,6 + \frac{100}{300} = 1,93 \text{ } \%. .$$

Pour l'oxygène libre, on obtient : 1,53 %.

Pour l'oxygène contenu dans CO et CO² : 1,73 %.

Enfin pour le carbone contenu dans CO et CO_2 rapporté au carbone contenu dans le benzène, l'erreur absolue est :

$$0,4 \times \frac{100}{25} + \frac{100}{500} = 1,8 \text{ } \%.$$

Mais il faut bien remarquer que j'ai calculé des limites supérieures des erreurs en majorant d'une manière un peu exagérée. Il est tout à fait raisonnable de prendre comme précision absolue de toutes ces mesures la valeur de 1 %. Mes expériences qui sont assez nombreuses sembleraient même indiquer une précision plus grande encore.

Je vais montrer comment un calcul plus compliqué permet d'avoir une valeur bien meilleure de l'erreur possible dans l'analyse des gaz.

Calcul plus rigoureux de la précision dans le cas de l'analyse des gaz.

Les volumes seront toujours exprimés en cm^3 et les pressions en mm. de mercure.

Soient v_0 le volume des gaz analysés et v le volume des gaz restants après l'action d'un réactif, volumes ramenés à 0° et sous la pression de 760 mm. de mercure.

Ces volumes proviennent de volumes V_0 et V mesurés à $t_0^\circ \text{C}$, sous des pressions H_0 et H . Le volume V est en réalité mesuré à $t^\circ + \Delta t_0$ degrés, Δt_0 étant l'erreur provenant d'une très lente variation de température.

$$v_0 = V_0 \cdot H_0 \times \frac{273}{(273 + t_0) \times 760},$$

$$v = V \times H \times \frac{273}{(273 + t_0 + \Delta t_0) \times 760}.$$

Si l'analyse avait porté sur 100 cm^3 de gaz on aurait eu, au lieu de v_0 , 100 cm^3 et au lieu de v un volume c .

$$c = 100 \times \frac{v}{v_0} = 100 \cdot \frac{VH}{V_0 H_0} \cdot \frac{273 + t_0}{273 + t_0 + \Delta t_0}.$$

Au cours d'une même analyse et même en général pour toutes les analyses les quantités V_0 , H_0 et t_0 peuvent être traitées comme des constantes connues avec des approximations ΔV_0 , ΔH_0 et Δt_0 constantes elles-mêmes. Cela revient à remplacer V_0 , H_0 et t_0 par des valeurs approchées, ce qui est légitime dans un calcul d'erreurs.

De même ΔV et ΔH sont des erreurs constantes.

Les deux variables sont V et H .

Calculons l'erreur Δc commise sur c .

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta H}{H} + \frac{\Delta V_0}{V_0} + \frac{\Delta H_0}{H_0} + \frac{\Delta t_0}{273 + t_0}.$$

$$\Delta c = AVH + BV + CH.$$

A, B, C, étant des constantes dont voici l'expression :

$$\left\{ \begin{array}{l} A = \frac{100}{V_0 H_0} \left[\frac{\Delta V_0}{V_0} + \frac{\Delta H_0}{H_0} + \frac{\Delta t_0}{273 + t_0} \right], \\ B = \frac{100}{V_0 H_0} \cdot \Delta H, \\ C = \frac{100}{V_0 H_0} \cdot \Delta V. \end{array} \right.$$

Δc est une fonction de deux variables V et H . Si on porte les valeurs de V , H et Δc suivant trois axes de coordonnées rectangulaires, on a là l'équation d'une quadrique (paraboloïde hyperbolique).

Je représenterai les courbes de niveau de cette quadrique projetées sur le plan V_0 , H_0 . Ce sont des hyperboles équilatères ayant les axes V_0 et H_0 comme directions asymptotiques (*fig.* 27).

REMARQUE. — On peut supposer que H est une fonction de V , autrement dit faire varier la pression suivant le vo-

lume restant, par exemple en diminuant H lorsque V diminue. C'est bien ce qui se passe en réalité, mais assez irrégulièrement, et il m'a paru inutile de déterminer une fonction compliquée pour représenter en moyenne les variations concomitantes de V et de H. Δc ne dépend plus alors que d'une seule variable. Je donnerai un exemple numérique pour une fonction linéaire.

Application numérique. — Nous prendrons :

$$\begin{aligned} t_0 &= 14,5 \text{ c.} & ; & \quad \Delta t_0 = 0,1. \\ v_0 &= V_0 = 15 \text{ cm}^3 & ; & \quad \Delta V_0 = \Delta V = 0,02 \text{ cm}^3. \\ H_0 &= 800 \text{ mm. de mercure;} & \quad \Delta H_0 = \Delta H = 0,5 \text{ mm.} \end{aligned}$$

On en déduit l'expression suivante :

$$\Delta c = \frac{7}{36} \times 10^{-4} V \cdot H + \frac{1}{240} V + \frac{1}{6000} H.$$

1° *Étude particulière.* — Je supposerai d'abord qu'il existe entre V et H une relation linéaire satisfaisant aux conditions suivantes qui se rapprochent beaucoup de la réalité :

$$\begin{aligned} H &= 800 & \text{pour} & \quad V = 15, \\ H &= 550 & \text{pour} & \quad V = 0. \end{aligned}$$

On a alors :

$$H = \frac{50}{3} V + 550$$

et Δc devient une expression du second degré en V à coefficients positifs, donc constamment croissante, puisque V est positif

$$\text{Pour } V = 0 \quad \Delta c = \frac{550}{6000} = 0,09,$$

$$\text{Pour } V = 15 \quad \Delta c = \frac{7}{30} + \frac{15}{240} + \frac{8}{60} = 0,43.$$

L'erreur absolue commise sur le volume c est donc comprise entre 0,09 et 0,43 %.

Si on prenait le double de l'erreur 0,43 pour avoir une limite supérieure de l'erreur commise sur les concentrations de chacun des gaz on obtiendrait 0,86 %, valeur à peine supérieure à celle que nous avait donnée le calcul approché. Cette valeur est beaucoup trop grande. Nous allons le montrer.

Désignons par c_0 , c_1 , c_2 et c_3 les volumes correspondants à v_0 , v_1 , v_2 et v_3 . Par définition : $c_0 = 100$

On a :

$$C_{CO^2} = c_0 - c_1,$$

$$C_{O^2} = c_1 - c_2,$$

$$C_{CO} = c_2 - c_3,$$

$$C_r = c_3.$$

L'erreur absolue commise sur C_{CO^2} est au plus égale à 0,43.

Pour l'erreur commise sur C_{O^2} , il faut remarquer que lorsque c_1 est grand, c_2 est petit et que si V_1 et V_2 varient dans le même sens, les erreurs Δc_1 varient plus rapidement que les erreurs Δc_2 à cause de l'expression parabolique qui donne Δc en fonction de V . Nous aurons une bonne limite supérieure en prenant : $0,43 + 0,09 = 0,52$.

Examinons maintenant le cas de l'oxyde de carbone. c_3 est petit et on a $V_2 < 0,5 \text{ cm}^3$. D'autre part c_2 étant toujours inférieur à 40, on peut poser $V_2 < 7 \text{ cm}^3$.

On calcule ainsi une limite supérieure de l'erreur absolue : $0,23 + 0,10 = 0,33$.

Enfin l'erreur absolue sur c_r ne dépasse pas 0,10. Il est ainsi démontré que la valeur maxima de 0,5 % donnée pour l'erreur absolue est parfaitement correcte.

2° *Étude générale.* — Δc est une fonction de deux variables V et H et j'ai tracé sur la figure 27 les lignes de niveau

correspondant aux valeurs 0,1; 0,2; 0,3; et 0,5 de Δc .
L'abaque obtenu permet de calculer immédiatement la pré-

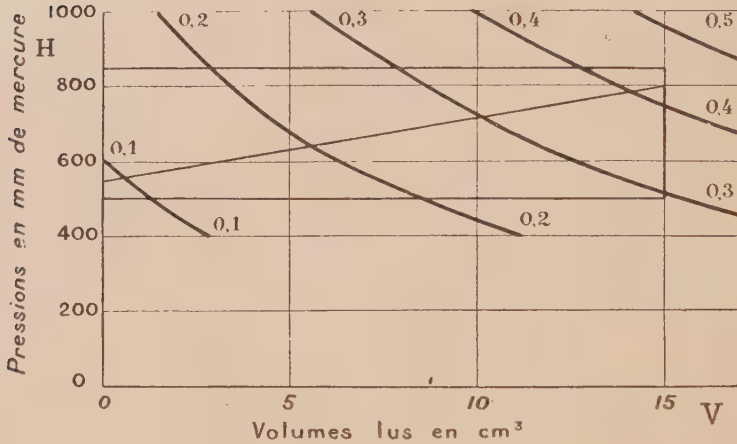


FIG. 27.

cision de n'importe quelle analyse connaissant les couples de valeurs de V et H.

J'ai tracé la droite d'équation :

$$H = \frac{50}{3} V + 550$$

qui a servi de base à l'étude particulière précédente et qui, en moyenne, ne s'écarte pas beaucoup de la réalité. On vérifie immédiatement sur ce graphique les résultats des calculs numériques que j'ai effectués.

J'ai tracé aussi un rectangle qui limite les volumes à 15 cm³ et renferme les pressions comprises entre 500 et 850 mm. de mercure. Toutes les mesures se trouvent à l'intérieur du rectangle; l'erreur absolue sur les volumes rapportés à 100 cm³ de gaz ne dépasse pas 0,45.

REMARQUE. — En ce qui concerne l'analyse des gaz, je me suis occupé ici des erreurs commises sur les mesures de volumes, de pressions, de températures. Il ne faut pas oublier qu'il peut y avoir, en outre, des erreurs systématiques qui proviennent des réactions mises en œuvre pour effectuer l'analyse. Nous avons vu comment on peut évaluer ces erreurs et dans quelle mesure on peut les diminuer ou les faire disparaître.

MODES DE REPRÉSENTATION UTILISÉS POUR L'INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

J'ai utilisé les coordonnées rectangulaires habituelles et les coordonnées triangulaires.

Coordonnées rectangulaires.

J'ai porté en abscisses les valeurs de la variable : température ou temps, et en ordonnées les valeurs correspondantes de la grandeur à étudier. Celle-ci était exprimée soit en volumes pour cent lorsqu'il s'agissait d'un gaz, soit en milligrammes pour cent lorsqu'il s'agissait d'un liquide ou d'un solide. Dans les conditions où je me suis placé, c'est-à-dire pour une concentration en benzène donnée, pour une pression initiale constante, il faut se fixer la température ou le temps pour obtenir une courbe. Les points représentatifs de tous les états possibles se placent sur une surface et nous représenterons les courbes de niveau de cette surface sur l'un des deux plans de coordonnées : grandeurs à étudier, températures, ou bien : grandeurs à étudier, temps. Ces courbes de niveau seront cotées en temps dans le premier cas, en températures dans le second. Connaissant un réseau complet de courbes de niveau cotées on en déduit facilement la surface même et par suite le deuxième réseau.

Expérimentalement, c'est le réseau des courbes à durée de chauffe constante que j'ai déterminé (*fig. 28*). Il permet de résoudre graphiquement les deux petits problèmes suivants :

1^{er} problème. — Un certain nombre de courbes isochrones (temps constant) étant tracées, en intercaler d'autres. On coupe par des parallèles à l'axe des températures et on

construit pour chacune de ces parallèles une courbe représentant les variations en fonction du temps des écarts entre les différentes courbes du réseau. On en déduit le point

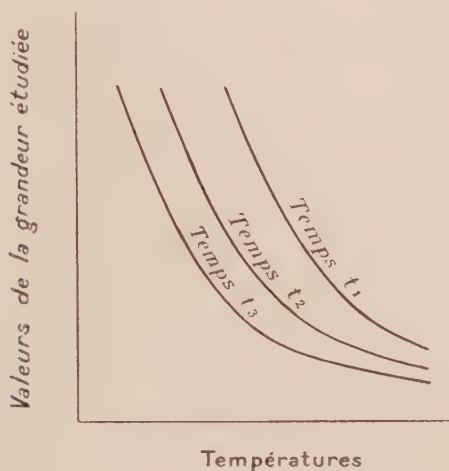


FIG. 28.

cherché sur cette parallèle. On recommence jusqu'à ce qu'on puisse tracer la courbe entière.

REMARQUE. — On pourrait évidemment couper par des perpendiculaires à l'axe des températures, mais la précision graphique serait moins bonne pour une grande partie de la courbe.

2^e problème. — Dédire du réseau des courbes isochrones le réseau des courbes isothermes. Il suffit de couper par des perpendiculaires à l'axe des températures pour chacune des isothermes que l'on désire construire. On reporte sur un graphique les valeurs des ordonnées correspondant aux temps indiqués sur les courbes isochrones.

Il résulte de la remarque faite plus haut que, pour certaines portions de ces courbes, il sera bon d'intercaler au préalable quelques fragments de courbes isochrones supplémentaires pour avoir une meilleure précision graphique.

Coordonnées triangulaires.

Considérons un triangle équilatéral ABC ou triangle de référence, de hauteur h , de côté $a = \frac{2h}{\sqrt{3}}$ (fig. 29). Si d'un point intérieur on abaisse les perpendiculaires Ma , Mb , Mc , sur les trois côtés, la somme $Ma + Mb + Mc$ est constante et égale à h .

Le point M pourra servir à représenter un ensemble de trois nombres dont la somme est constante.

Par exemple si on étudie les proportions d'oxygène, d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone contenues dans 100 volumes d'un mélange de ces trois gaz, il sera commode d'utiliser cette représentation en posant comme échelle $h = 100$.

Pour figurer une propriété mesurable du système ternaire, il suffira de porter la valeur de cette grandeur sur la perpendiculaire menée par M au plan du triangle. Nous adopterons un système de projection cotée pour avoir une représentation plane; il suffira d'inscrire à côté de M la valeur de la grandeur considérée. Lorsque M décrira une courbe, nous marquerons une série de valeurs le long de cette courbe. Lorsque M décrira le plan du triangle, le point représentatif décrira une surface dans l'espace; cette surface peut être considérée comme formée par un ensemble de courbes dépendant d'un paramètre. Nous représenterons en projection, les projections des courbes correspondant à des valeurs successives et convenablement espacées de ce paramètre; ces courbes seront cotées comme précédemment. En joignant les points d'égale cote, nous obtiendrons la projection des courbes de niveau de la surface.

Pour fixer les idées, si nous reprenons l'exemple des proportions d'oxygène, d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone dans 100 volumes de gaz, nous aurons pour un

Lorsque M vient en un sommet A, B, C, cela signifie qu'on a uniquement l'un des trois constituants A, B ou C.

Traçons la hauteur AH. Si M est du même côté de AH que B, il y a plus du corps B que du corps C; de la même façon si M est du même côté que C, c'est qu'il y a plus du corps C que du corps B. On ferait des remarques analogues pour les deux autres hauteurs du triangle.

Lorsque M décrit une droite parallèle à l'un des côtés du triangle, la proportion de l'un des constituants est constante : c'est celle du constituant qui correspond au sommet opposé à ce côté.

Lorsque M décrit une droite passant par l'un des sommets, AA' par exemple, le rapport des constituants correspondants aux deux autres sommets est constant $\frac{B}{C} = \text{cste.}$

$$\text{En effet : } \frac{B}{C} = \frac{Mb}{Mc} = \frac{A'b'}{A'c'} = \text{cste.},$$

puisque l'on peut écrire :

$$\frac{AM}{AA'} = \frac{Mb}{A'b'} = \frac{Mc}{A'c'},$$

en désignant par b' et c' les projections de A' sur AC et AB.

Dans ce cas tout revient à une addition ou à une soustraction du corps A : addition lorsque M se rapproche du point A, soustraction lorsqu'il s'en éloigne.

Un exemple de ce genre est fourni par l'étude du système $2\text{CO} + \text{O}^2 \rightarrow 2\text{CO}^2$. L'oxyde de carbone et l'oxygène demeurent dans un rapport constant : tout se borne à une addition croissante d'anhydride carbonique au fur et à mesure que l'oxydation se poursuit.

Ces quelques remarques simples nous suffiront dans la suite. Je renvoie, pour l'examen plus complet des services rendus par ces diagrammes triangulaires, à la préface du

Traité de Chimie minérale de Pascal : on y trouvera des exemples plus compliqués que ceux que j'ai rencontrés et une abondante bibliographie.

J'ajouterai toutefois les formules suivantes qui, bien que dissymétriques, peuvent rendre des services. Posons : $Ma = x$, $Mb = y$, $Mc = z$. Prenons un système de coordonnées rectangulaires HX , HY et désignons par X et Y les coordonnées de M dans ce système.

Menons par M une parallèle EF au côté BC .

$$\frac{MF}{ME} = \frac{y}{z} = \frac{\frac{ax}{2h} - X}{\frac{ax}{2h} + X}.$$

On en déduit, en tenant compte de la relation $a = \frac{2h}{\sqrt{3}}$, les formules suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} X = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot x \cdot \frac{z-y}{z+y}, \\ Y = x - h - y - z. \end{array} \right.$$

$$x = Y.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} y = \frac{1}{2}(h - Y) \frac{Y - \sqrt{3}X}{Y}, \\ z = \frac{1}{2}(h - Y) \frac{Y + \sqrt{3}X}{Y}. \end{array} \right.$$

Pour que l'une des variables x par exemple soit constante, il faut avoir $Y = \text{cte}$: M décrit une parallèle à BC .

Lorsqu'on a $\frac{X}{Y} = \text{cte}$; c'est-à-dire lorsque M décrit une droite passant par le milieu H de BC , on a $\frac{z-y}{z+y} = \text{cte}$.

Si on veut avoir $z - y = \text{cte}$, il faut que la quantité $X \cdot \frac{h - Y}{Y}$ soit constante :

$$X \frac{h - Y}{Y} = k \quad \text{ou} \quad X = \frac{kY}{h - Y}.$$

M se trouve sur une hyperbole équilatère passant par H et ayant pour asymptotes les deux droites d'équations $y = h$ et $X = -k$.

On pourrait multiplier ces exemples : ils montrent que ces formules pourront nous donner quelques renseignements sur des courbes simples dont les équations en coordonnées triangulaires ne nous sont pas familières.

CHAPITRE III

RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES EN TUBES SCELLÉS

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE POUR UNE DURÉE DE CHAUFFE CONSTANTE ET ÉGALE A 2 HEURES, POUR UNE PRESSION INITIALE DE 1 ATMOSPÈRE.

Les expériences suivantes ont été effectuées pour des températures allant de 400° C. à 565° C. environ. Au-dessous de 400° C. l'oxydation n'est plus appréciable; au-dessus de 565° C. on a à craindre l'inflammation spontanée et l'explosion du mélange. Je rappelle que la composition initiale du mélange est : $C^6H^6 + 15 O$.

Composition des gaz à la fin de la réaction.

Les résultats que j'ai obtenus sont réunis dans les deux tableaux suivants et m'ont permis de tracer les courbes des figures 30, 31, 32 et 33.

Le premier tableau donne, en fonction de la température, les résultats de l'analyse des gaz, abstraction faite des vapeurs d'eau et de benzène. Les nombres qui y figurent sont la moyenne de trois ou quatre analyses complètes dont nous avons vu le détail dans l'un des chapitres précédents.

Le deuxième tableau donne les valeurs obtenues lorsqu'on fait abstraction du résidu qui est inférieur à 1,8 % et constitué en grande partie, sinon en totalité, par de l'azote mélangé à l'oxygène utilisé.

Tempé- ratures en degrés C.	Compositions en volumés %.				Tempé- ratures en degrés C.	Compositions en volumés %.			
	CO ²	O ²	CO	Résidu		CO ²	O ²	CO	Résidu
404	0,1	98,4	0,3	1,2	476	37,2	28,3	33,1	1,4
421	0,5	97,4	1,0	1,1	480	42,1	24,8	31,6	1,5
427	1,0	94,0	3,8	1,2	483	49,2	19,4	30,2	1,2
429	2,6	90,5	5,6	1,3	486	54,4	16,7	27,6	1,3
433	2,4	90,1	6,3	1,2	487	46,0	21,2	31,4	1,4
443	4,0	84,0	10,5	1,5	490	51,1	18,4	29,2	1,3
446	4,0	83,2	11,2	1,6	497	57,5	13,9	27,2	1,4
450	7,5	74,5	16,6	1,4	498	53,0	17,5	28,3	1,2
456	10,4	68,6	19,5	1,5	508	65,5	11,6	21,4	1,5
460	17,3	53,2	28,1	1,4	514	72,4	8,5	17,9	1,2
465	18,6	51,8	27,9	1,7	523	67,9	10,4	20,3	1,4
469	25,4	41,1	32,1	1,4	536	81,6	5,7	11,1	1,6
470	19,3	50,1	29,2	1,4	544	78,8	6,4	13,4	1,4
473	30,6	34,4	33,3	1,7	556	76,5	7,2	14,9	1,4
475	22,7	44,9	30,7	1,7	564	88,6	3,0	7,1	1,3

Tempé- ratures en degrés C.	Compositions en volumés %.			Tempé- ratures en degrés C.	Compositions en volumés %.		
	CO ²	CO	O ²		CO ²	CO	O ²
404	0,1	0,3	99,6	476	37,8	33,6	28,6
421	0,5	1,0	98,5	480	42,7	32,1	25,2
427	1,0	3,8	95,2	483	49,9	30,6	19,5
429	2,7	5,7	91,6	486	55,2	28,0	16,8
433	2,5	6,4	91,1	487	46,8	31,8	21,4
443	4,1	10,7	85,2	490	51,8	29,6	18,6
446	4,1	11,3	84,6	497	58,3	27,6	14,1
450	7,6	16,8	75,6	498	53,6	28,7	17,7
456	10,5	19,8	69,7	508	66,4	21,8	11,8
460	17,6	28,5	53,9	514	73,2	18,0	8,8
465	18,9	28,4	52,7	523	68,9	20,6	10,5
469	25,7	32,5	41,8	536	82,9	11,3	5,8
470	19,6	29,6	50,8	544	79,9	13,6	6,5
473	31,1	33,9	35,0	556	77,6	15,1	7,3
475	23,1	31,3	45,6	564	89,9	7,1	3,0

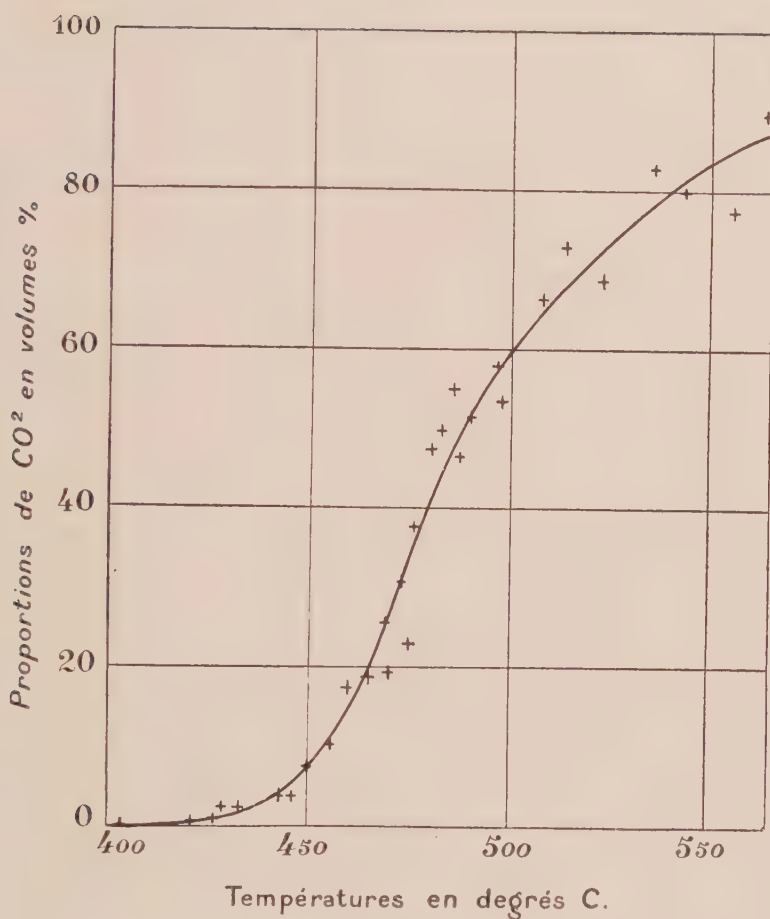


FIG. 30.

Proportions d'anhydride carbonique, en volumes %.
Mélange : $C^oH^o + 15 O$. Durée de chauffage : 2 heures.

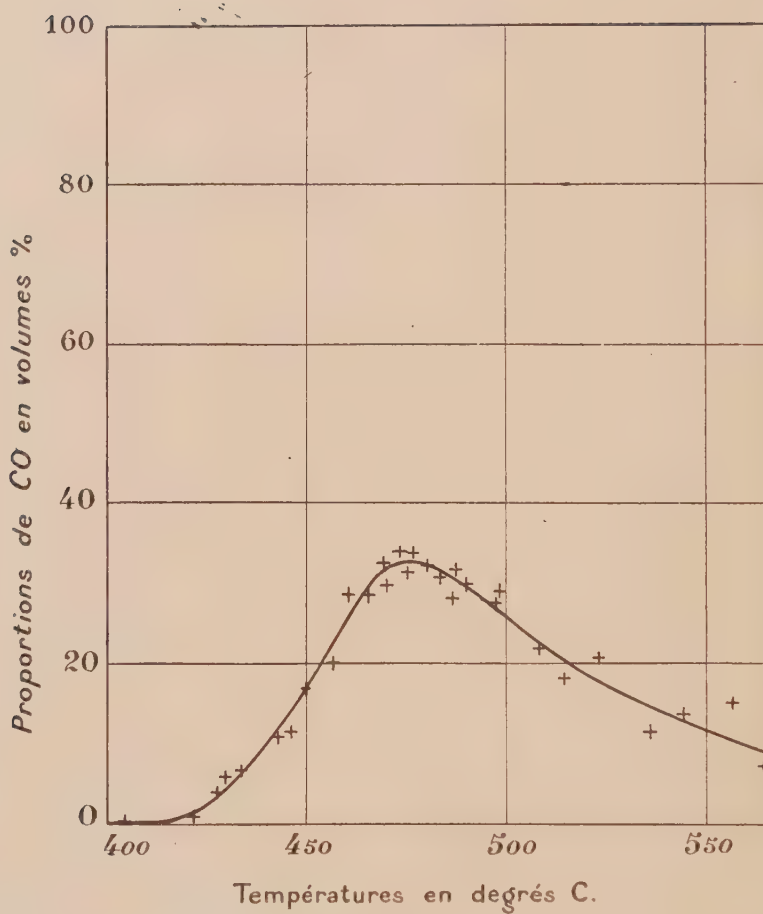


FIG. 31.

Proportions d'oxyde de carbone, en volumes %.
Mélange : $C^sH^s + 15 O$. Durée de chauffage : 2 heures.

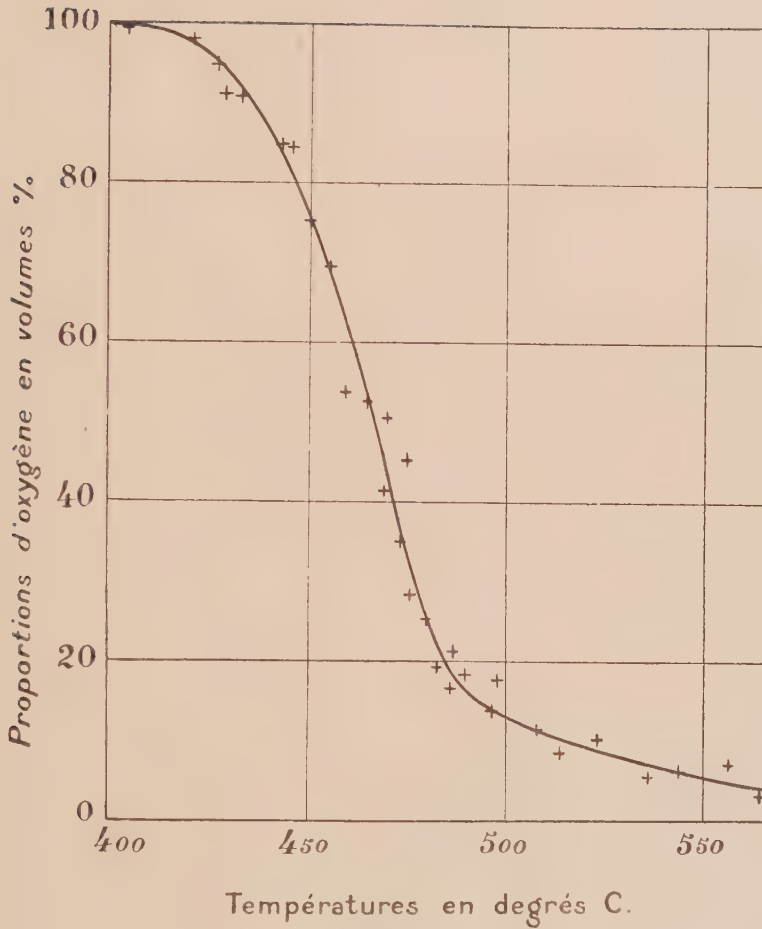


FIG. 32.

Proportions d'oxygène libre, en volumes %.
Mélange : $\text{C}^2\text{H}^6 + 15 \text{O}$. Durée de chauffage : 2 heures.

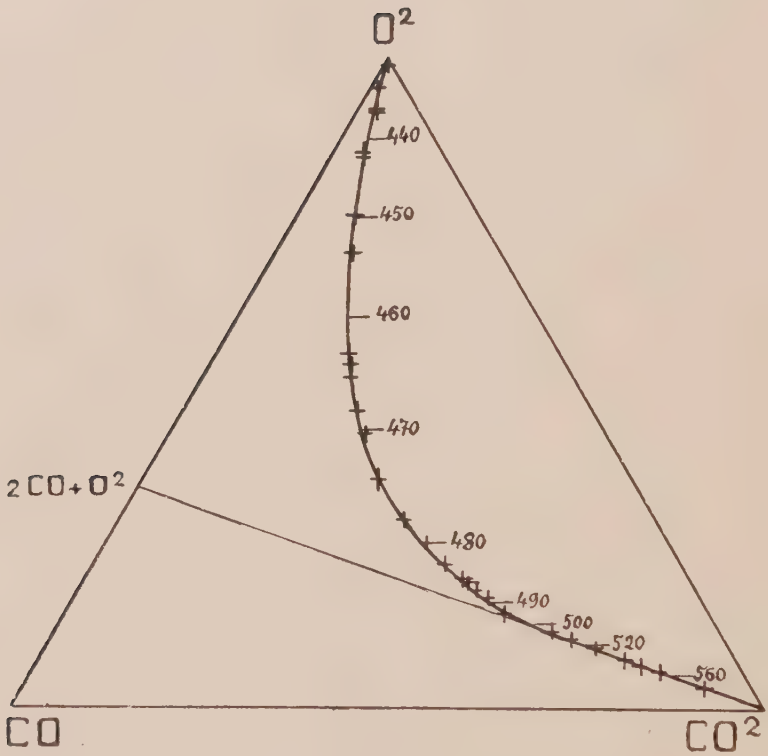


FIG. 33.

Proportions relatives (en volumes) d'anhydride carbonique, d'oxyde de carbone et d'oxygène libre.

Mélange : C⁰H⁰ + 15 O. Durée de chauffage : 2 heures.

Les figures 30, 31 et 32 représentent les variations en fonction de la température, des proportions relatives d'anhydride carbonique, d'oxyde de carbone et d'oxygène, exprimées en volumes %, en faisant abstraction des vapeurs de benzène et d'eau et du résidu.

La teneur en anhydride carbonique croît sans cesse. La teneur en oxyde de carbone d'abord supérieure en anhydride carbonique jusque vers 473° , passe par un maximum à 476° C. et décroît ensuite. Ce maximum est de 32 à 33 %.

La proportion d'oxygène libre décroît constamment. L'examen de la figure 32 montre que l'oxydation commence à être importante à partir de 410° C. et que c'est surtout entre 435° et 485° environ qu'elle croît rapidement.

La figure 33 utilisant les coordonnées triangulaires condense les trois courbes précédentes en une seule cotée en fonction des températures. Autrement dit, il faudrait pour avoir la courbe réelle porter perpendiculairement au plan de la figure des longueurs proportionnelles aux températures pour chacun des points, ce qui conduit à représenter une projection cotée de la courbe. On remarque qu'à partir de 510° C. environ, la courbe se confond pratiquement avec la droite représentant l'oxydation de l'oxyde de carbone par l'oxygène. Cette droite joint les deux points marqués CO^2 et $2\text{CO} + \text{O}^2$. La dissociation de l'anhydride carbonique est toujours négligeable au-dessous de 1000° C. Les nombres suivants tirés de déterminations assez récentes, dues à différents auteurs, le mettent bien en évidence :

Températures en degrés C.	Fraction dissociée pour 100.
1027°	0,004
1227°	0,04
1300°	0,4

[voir, par exemple : Nernst et Warthenberg⁽⁴¹⁾, Löwens-
tein⁽⁴²⁾, Bjerrum⁽⁴³⁾, Chaudron⁽⁴⁴⁾].

La dissociation de l'eau est du même ordre de grandeur, donc parfaitement négligeable.

Il en résulte que, pour ces températures, nécessairement inférieures à 575° environ, aucun équilibre chimique n'interdit l'accès du point marqué CO^2 . Si pour un temps, fixé à 2 heures, ce point n'est pas atteint, c'est parce qu'on est limité par le phénomène d'inflammation spontanée.

Le diagramme triangulaire permet de faire une autre remarque très intéressante. Les points s'éloignent très peu de la courbe, alors que sur les figures 30, 31 et 32, il y avait des écarts beaucoup plus considérables. Donc, les erreurs expérimentales se traduisent par un déplacement qui se fait à peu près le long de cette courbe, équivalent à une petite incertitude sur la température. En effet, nous verrons bien un peu plus loin qu'une incertitude sur la durée du chauffage produirait un effet assez semblable, mais lorsqu'il s'agit de deux heures de chauffe, cette durée ne peut être entachée que d'erreurs négligeables. Il n'en serait plus de même pour des expériences ne durant que quelques minutes.

Proportions de benzène et d'oxygène entrées en combinaison.

Les tableaux et les figures précédents se rapportent à des mesures relatives sur la composition des gaz. Je vais donner maintenant les résultats des mesures en quelque sorte absolues faisant intervenir la masse de benzène et le volume d'oxygène introduits, les volumes totaux d'oxygène, d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone trouvés à la fin de chaque expérience. Le tableau contient :

1° des éléments de calcul : la masse de benzène et le volume d'oxygène pur introduits, ainsi que le volume total des gaz à la fin du chauffage, abstraction faite des vapeurs ;

2° la masse de carbone contenue dans l'anhydride carbo-

nique et l'oxyde de carbone, rapportée à la masse de carbone contenue primitivement dans le benzène ;

3° le rapport du volume d'oxygène contenu dans l'anhydride carbonique et l'oxyde de carbone au volume d'oxygène introduit ;

4° la proportion d'oxygène fixé obtenue en faisant l'hypothèse simple que tout l'hydrogène uni au carbone oxydé à l'état de CO ou de CO² a été transformé en eau, et par rapport au volume d'oxygène introduit ;

5° la proportion d'oxygène disparu ;

6° la différence entre l'oxygène fixé et l'oxygène contenu dans CO, CO² et H²O (avec la même hypothèse qu'au paragraphe 4), rapportée encore au volume d'oxygène introduit.

Ce tableau permet de construire les courbes des figures 34, 35 et 36.

Tempé- ratures en degrés C.	Masses initiales de benzène en mgrs.	Volumes initiaux d'oxygène en cm ³ .	Volumes finaux des gaz en cm ³ .	Rapports	Rapports	Rapports	Rapports	Rapports
				C(C ⁶ H ⁶) en masses %.	O ² (CO, CO ²) en volumes %.	O ² (CO, CO ² , H ² O) en volumes %.	O ² disparu en volumes %.	O ² disparu — O ² (CO, CO ² , H ² O) en volumes %.
404	26,55	57,15	57,5	0,5	0,24	0,35	0,95	0,6
421	31,62	68,1	69,6	1,9	1,0	1,5	0,6	— 0,9
427	23,74	55,4	56,6	6,15	2,9	4,1	3,9	— 0,2
429	26,23	61,3	62,3	10,4	5,5	7,6	8,0	0,4
433	27,27	63,68	65,45	11,2	5,7	7,9	7,5	— 0,4
443	28,55	66,4	67,5	18,4	9,4	13,1	14,6	2,0
446	21,69	53,13	55,0	19,6	10,0	13,9	13,9	1,5
450	29,43	63,4	65,27	31,0	16,2	22,4	23,3	0
456	21,92	51,1	53,5	39,2	21,2	29,0	28,2	— 0,8
460	28,03	60,36	62,4	58,6	32,4	44,1	45,0	0,9
465	27,06	57,9	59,65	59,4	33,6	45,5	46,5	1,0
469	29,92	61,4	66,2	73,9	42,5	57,5	57,8	0,3
470	24,03	51,72	53,73	63,0	35,2	47,8	47,9	0,1
475	23,50	50,7	52,8	69,6	39,6	53,45	53,25	— 0,2
476	23,27	50,0	49,52	87,0	53,3	70,8	72,0	1,2
480	23,10	49,4	48,70	90,2	57,1	75,3	75,5	0,2
483	23,40	50,3	48,20	93,2	61,7	80,7	81,3	0,6
486	23,19	49,8	46,20	94,95	63,2	82,4	84,5	2,1
487	21,45	46,2	41,62	93,4	59,6	78,3	79,4	1,1
490	25,67	55,4	52,65	95,9	62,5	81,6	82,5	0,9
497	28,37	61,05	56,4	97,7	65,5	85,2	87,2	2,0
498	23,14	49,5	46,3	94,4	62,8	81,85	83,65	1,8
508	26,57	57,2	52,04	99,06	69,0	89,15	89,4	0,25
523	23,82	51,3	46,22	99,3	70,4	90,15	90,6	0,45
536	25,43	54,75	46,86	99,02	74,5	94,5	95,1	0,6
544	21,09	45,42	39,28	99,7	73,0	93,9	94,5	0,6
556	21,03	45,29	39,45	99,6	73,1	93,1	93,4	0,6
564	20,94	45,10	37,60	99,9	76,75	96,9	97,55	0,65

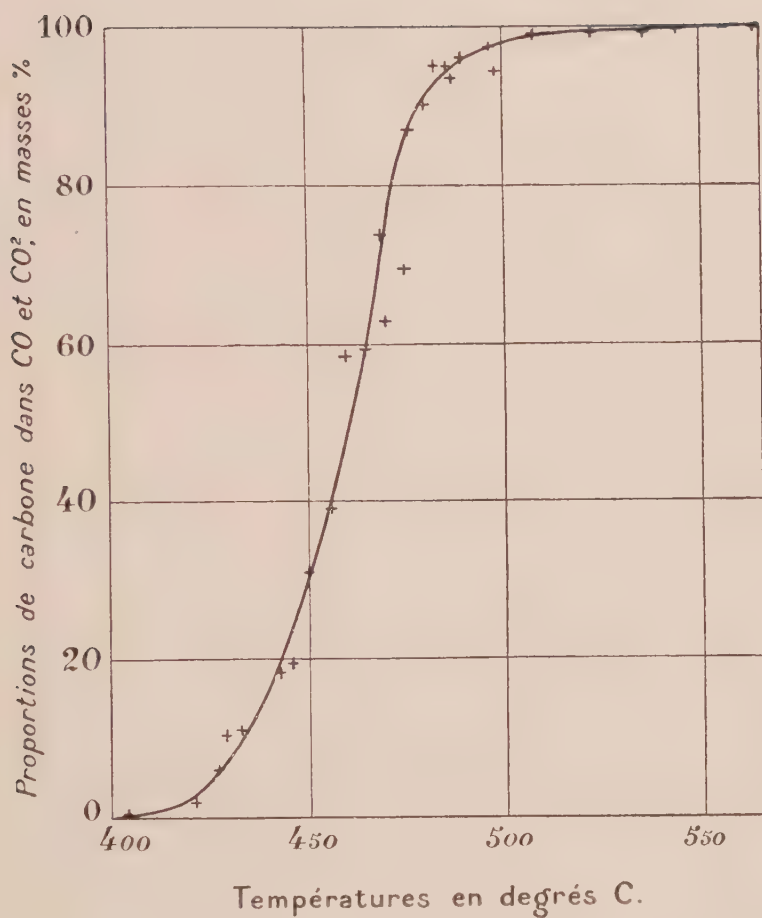


FIG. 34.

Proportions de carbone dans CO et CO₂ rapportées au carbone
du benzène.

Mélange : C⁶H⁶ + 15 O. Durée de chauffage : 2 heures.

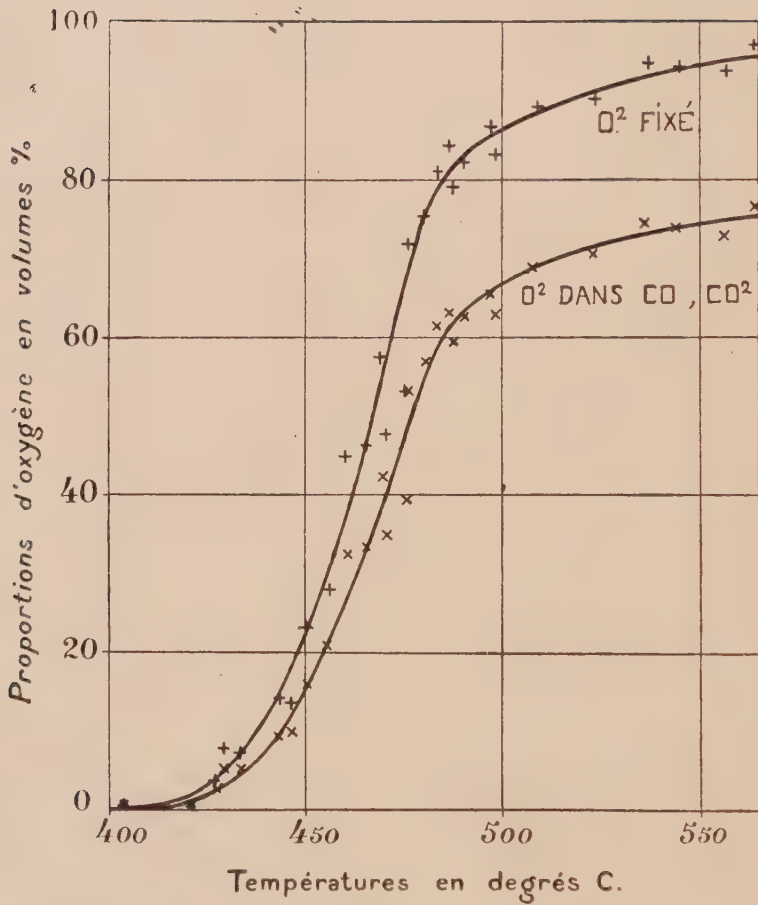


FIG. 35.

Proportions d'oxygène dans CO et CO² et d'oxygène fixé au total,
par rapport à l'oxygène introduit.

Mélange : C⁶H⁶ + 15 O. Durée de chauffage : 2 heures.

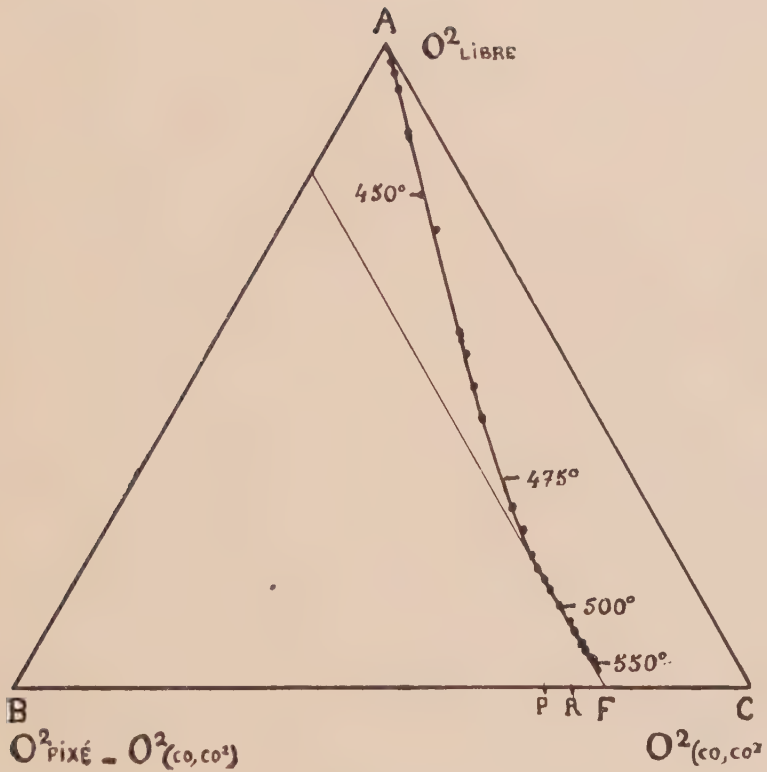


FIG. 36.

Proportions relatives d'oxygène libre, d'oxygène fixé dans CO et CO^2 et d'oxygène fixé ailleurs que dans CO et CO^2 .
Mélange : $C^o H^o + 15 O$. Durée de chauffage : 2 heures.

La figure 34 représente les variations du pourcentage de carbone oxydé sous la forme CO^2 ou CO en fonction de la température. On voit que l'oxydation du benzène est achevée vers 510°C ., ce qui confirme la remarque déjà faite sur le diagramme triangulaire de la figure 33. Sur le graphique 35, j'ai tracé les courbes relatives à l'oxygène fixé dans CO^2 et CO et à l'oxygène disparu au total.

Nous avons vu que la précision de ces mesures ne dépassait pas 1 %. Je fais remarquer dès maintenant que la quantité d'oxygène fixée sous une forme autre que CO , CO^2 et H^2O (ou bien H , OH puisque l'eau n'a pu être dosée) ne peut guère dépasser 1 %. Cette question sera reprise plus loin.

Un diagramme triangulaire (*fig. 36*) condense ces deux courbes en une seule cotée en fonction de la température. La courbe se dirige vers le point marqué F qui correspond à la combustion totale : $\text{C}^6\text{H}^6 + 15 \text{O} \rightarrow 6 \text{CO}^2 + 3 \text{H}^2\text{O}$. On a donc $\frac{\text{FB}}{\text{FC}} = 4$. Aux environs de 510° la courbe se confond avec la parallèle à AC menée par F représentant une teneur de 20 % en oxygène fixé sous une forme autre que CO et CO^2 . La courbe est toute entière située du même côté que AC par rapport à cette parallèle.

REMARQUE. — Le diagramme triangulaire de la figure 36 semble composé de deux droites. Je vais montrer que ceci dépend des variables et de l'échelle choisies; on ne peut rien en déduire de nouveau. Comme ce phénomène se produit parfois, il est bon, je crois, d'insister, car il est arrivé bien souvent qu'on en tire des conclusions outrancières.

La première portion de droite va jusque vers 480° ; on voit sur la figure 34 que c'est bien aux environs de cette température que l'oxydation du benzène déjà presque terminée se ralentit. La courbe étant serrée entre AC et la parallèle à AC menée par F , il est naturel qu'avec l'échelle choisie elle semble confondue dès 480° avec cette parallèle.

Nous avons vu que l'oxygène fixé ailleurs que dans CO et CO² pouvait être confondu avec l'oxygène qui a donné de l'eau. On a donc :

$$\frac{\text{Oxygène dans CO et CO}^2}{\text{Oxygène dans H}^2\text{O}} = \frac{C_{\text{CO}^2} + \frac{1}{2} C_{\text{CO}}}{\frac{1}{4} C_{\text{CO}^2} + \frac{1}{4} C_{\text{CO}}}$$

Désignons ce rapport par y et posons : $\frac{C_{\text{CO}^2}}{C_{\text{CO}}} = x$.

$$y = 2 + \frac{1+x}{2}$$

Si y était constant, x serait constant. Or il suffit de se reporter à la figure 33 pour constater qu'il n'en est pas ainsi. Depuis le point O² jusqu'au point marqué 480°, x croît de 0,35 à 1,32. Il en résulte que y doit décroître de 3,48 à 2,86. Sur la figure 36, les directions correspondantes sont AR et AP. On vérifiera qu'elles sont toutes les deux presque confondues avec la première portion rectiligne de la courbe.

INFLUENCE DU TEMPS DE CHAUFFAGE COURBES ISOCHRONES

Pour étudier l'influence du temps de chauffage et pour atteindre la vitesse de la réaction, je me suis proposé de déterminer le réseau des courbes isothermes. Mais, au lieu de le tracer directement, j'ai construit d'abord, en fonction de la température, le réseau des courbes isochrones, c'est-à-dire correspondant chacune à une durée de chauffage constante. Cette façon d'opérer est plus commode. En effet, lorsqu'on se fixe le volume du tube et la température de chauffe, la masse de benzène est déterminée; or, expérimentalement, on ne peut pas enfermer dans une ampoule cette masse de benzène à plus de 0,6 mgr. près. La méthode suivie ne se heurte pas à cette difficulté. De plus elle permet d'utiliser au mieux le tracé précis des courbes relatives à 2 heures de chauffe.

La composition initiale est toujours $C^6H^6 + 15 O$ et la pression initiale 1 atmosphère à la température du chauffage. Les temps sont de $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 1, 2, 5 et 8 heures.

Les résultats que j'ai obtenus sont contenus dans les tableaux suivants et ils m'ont permis de construire les figures 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43.

Bien entendu je n'ai pas inséré dans les tableaux les résultats relatifs à 2 heures de chauffe que j'ai donnés dans les pages précédentes; j'ai tracé les courbes correspondantes, mais sans marquer les points pour cette durée de 2 heures afin de ne pas trop embrouiller les figures.

De même, pour le diagramme triangulaire de la figure 40, les points se placent si bien sur les courbes et celles-ci sont si rapprochées qu'il m'a paru préférable de ne pas marquer

les points de façon apparente. Le résultat le plus remarquable est, sans doute, l'obtention d'un réseau de courbes aussi serrées sur ce diagramme. C'est la confirmation de mes premières recherches, déjà exposées au chapitre I.

Temps de chauffage en heures.	Tempé- ratures en degrés C.	Compositions en volumes %.				Proportions en volumes %.		
		CO ²	O ²	CO	Résidu.	CO ²	CO	O ²
1/4 d'heure.	470	1,0	95,2	2,4	1,4	1,0	2,4	96,6
	485	1,2	94,9	2,5	1,4	1,2	2,6	96,2
	495	4,7	80,3	13,7	1,3	4,7	13,9	81,4
	506	8,3	67,2	22,7	1,8	8,5	23,2	68,3
	524	19,8	42,7	35,7	1,8	20,2	36,4	43,4
	542	39,8	21,7	36,8	1,7	40,3	37,5	22,2
	559	67,1	10,2	21,4	1,3	67,9	21,6	10,5
1/2 heure.	437	0,2	97,7	0,5	1,6	0,2	0,5	99,3
	450	0,8	95,9	2,0	1,3	0,8	2,0	97,2
	459	0,9	95,9	1,9	1,3	0,9	1,9	97,2
	477	4,4	80,5	13,3	1,8	4,5	13,6	81,9
	485	13,7	56,0	28,9	1,4	14,0	29,3	56,7
	491	12,3	59,5	26,8	1,4	12,5	27,2	60,3
	498	23,5	39,5	35,7	1,3	23,8	36,2	40,0
	508	29,7	32,6	36,1	1,6	30,2	36,7	33,1
	516	36,7	26,2	35,6	1,5	37,2	36,1	26,7
	525	44,9	20,4	33,0	1,7	45,7	33,5	20,8
	540	62,1	12,5	24,1	1,3	62,9	24,4	12,7
	550	75,3	7,5	16,1	1,1	76,1	16,2	7,7
1 heure.	436	0,6	97,2	0,9	1,3	0,6	0,9	98,5
	460	4,6	81,4	12,7	1,3	4,7	12,8	82,5
	480	18,2	49,4	30,7	1,7	18,6	31,2	50,2
	498	40,5	23,8	33,9	1,8	41,2	34,6	24,2
	520	49,0	16,4	33,2	1,4	49,7	33,6	16,7
	535	65,5	10,9	22,2	1,4	66,4	22,5	11,1
5 heures.	386	0,8	96,5	0,9	1,8	0,8	0,9	98,3
	400	0,5	97,1	1,0	1,4	0,5	1,0	98,5
	445	21,3	48,2	29,0	1,5	21,6	29,4	49,0
	459	30,8	38,3	29,3	1,6	31,3	29,8	38,9
	475	48,7	20,5	29,3	1,5	49,4	29,8	20,8
	500	73,1	8,5	17,0	1,4	74,2	17,2	8,6
8 heures.	406	1,8	93,5	2,8	1,9	1,8	2,9	95,3
	445	29,7	42,0	26,4	1,9	30,3	27,0	42,7
	458	51,0	21,4	25,7	1,9	52,0	26,2	21,8

Temps de chauffage en heures.	Températures en degrés C.	Masses initiales de benzène en mgrs.	Volumes initiaux d'oxygène en cm ³ .	Volumes finaux des gaz en cm ³ .
1/4 d'heure.	470	23,70	51,04	53,0
	485	27,72	59,70	62,1
	495	22,58	48,62	51,14
	506	24,90	53,62	56,9
	524	24,74	53,28	56,1
	542	22,35	48,13	47,6
	559	22,21	47,83	43,0
1/2 heure.	437	27,50	59,22	60,60
	450	28,24	60,81	63,20
	459	25,88	55,73	58,0
	477	29,23	62,90	66,4
	485	29,12	62,70	66,1
	491	27,10	58,36	61,15
	498	28,69	61,78	64,0
	508	22,27	47,96	49,17
	516	22,16	47,72	48,1
	525	24,45	52,65	51,74
	540	21,69	46,58	42,47
	550	21,03	45,29	39,44
1 heure.	436	31,12	67,0	69,0
	460	28,63	61,65	65,40
	480	23,09	49,72	52,09
	498	24,55	52,87	52,72
	520	24,13	51,96	49,84
	535	26,25	56,53	50,60
5 heures.	386	38,65	79,4	81,0
	400	26,65	57,4	59,20
	445	26,68	57,46	58,93
	459	30,16	64,9	64,43
	475	27,00	58,15	56,20
	500	22,00	47,37	41,76
8 heures.	406	32,77	70,6	73,2
	445	25,11	54,2	55,7
	458	27,86	60,2	57,1

Durées de chauffage.	Tempé- ratures en degrés C.	Rapports Carbone (C ^o H ^o) en masses %.		Rapports O ² (CO, CO ² , H ² O) en volumes %.		Rapports O ² disparu — O ² (CO, CO ² , H ² O) en volumes %.	
		O ² (CO, CO ²) en volumes %.		O ² initial en volumes %.		O ² initial en volumes %.	
1/4 d'heure.	470	4,4	2,2	3,10	1,3	— 1,8	
	485	4,8	1,5	2,4	0,3	— 2,1	
	495	24,2	12,2	17,0	15,6	— 1,4	
	506	41,1	20,8	29,0	28,7	— 0,3	
	524	73,0	39,65	54,4	55,0	0,6	
	542	94,7	57,6	76,5	78,5	2,0	
	559	99,5	70,2	90,0	90,8	0,8	
	437	0,9	0,5	0,7	0	— 0,7	
	450	3,65	1,9	2,6	0,5	— 2,1	
	459	3,65	1,9	2,6	0,4	— 2,2	
1/2 heure.	477	23,35	11,6	16,3	15,0	— 1,3	
	485	56,2	29,6	41,0	41,0	0	
	491	51,15	26,85	37,2	37,65	0,45	
	498	76,7	42,8	58,2	59,1	0,9	
	508	84,5	49,0	65,8	66,6	0,8	
	516	91,3	55,0	73,4	73,6	0,2	
	525	95,6	60,35	79,5	79,95	0,45	
	540	98,0	67,65	87,3	88,6	1,3	
	550	99,5	72,5	92,5	93,5	1,0	

Durées de chauffage.	Tempéra- tures en degrés C.	Rapports Carbone (C ^s H ⁶) en masses %.	Rapports O ² (CO, CO ²) O ² initial en volumes %.	Rapports O ² (CO, CO ² , H ² O) O ² initial en volumes %.	Rapports O ² disparu O ² initial en volumes %.	Rapports O ² disparu — O ² (CO, CO ² , H ² O) O ² initial en volumes %.
1 heure.	436	1,9	1,1	1,5	0	— 1,5
	460	22,85	11,6	16,2	14,0	— 2,2
	480	64,1	35,2	48,0	48,2	0,2
	498	92,8	57,2	75,85	76,3	0,45
	520	98,7	63,0	82,8	84,2	1,4
	535	98,5	68,7	88,5	90,2	1,7
5 heures.	386	2,1	1,3	1,7	1,5	— 0,2
	400	1,9	1,0	1,4	0,5	— 0,9
	445	64,5	36,8	49,6	50,5	0,9
	459	74,6	45,0	60,0	62,0	2,0
	475	94,2	61,2	80,0	80,2	0,2
	500	99,5	72,0	92,0	92,5	0,5
8 heures.	406	5,8	3,3	4,5	3,1	— 1,4
	445	72,5	44,1	58,5	57,0	— 1,5
	458	91,3	60,5	78,8	79,7	0,9

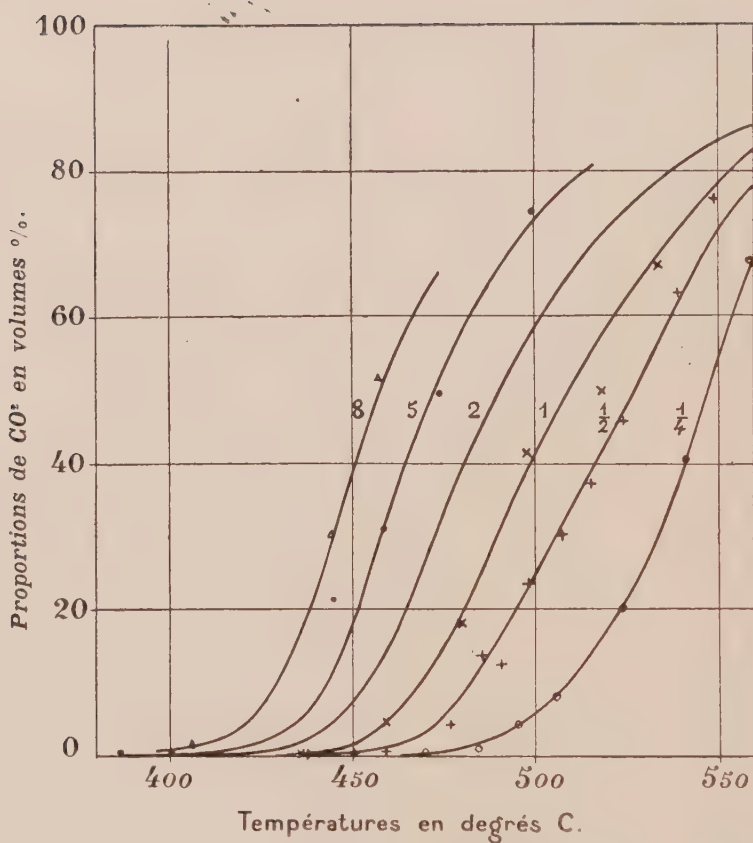


FIG. 37.

$C^6H^6 + 15 O$. Durée du chauffage : $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 1, 2, 5 et 8 heures.

Proportions d'anhydride carbonique,
en volumes %,
trouvées dans les gaz à la fin du chauffage.

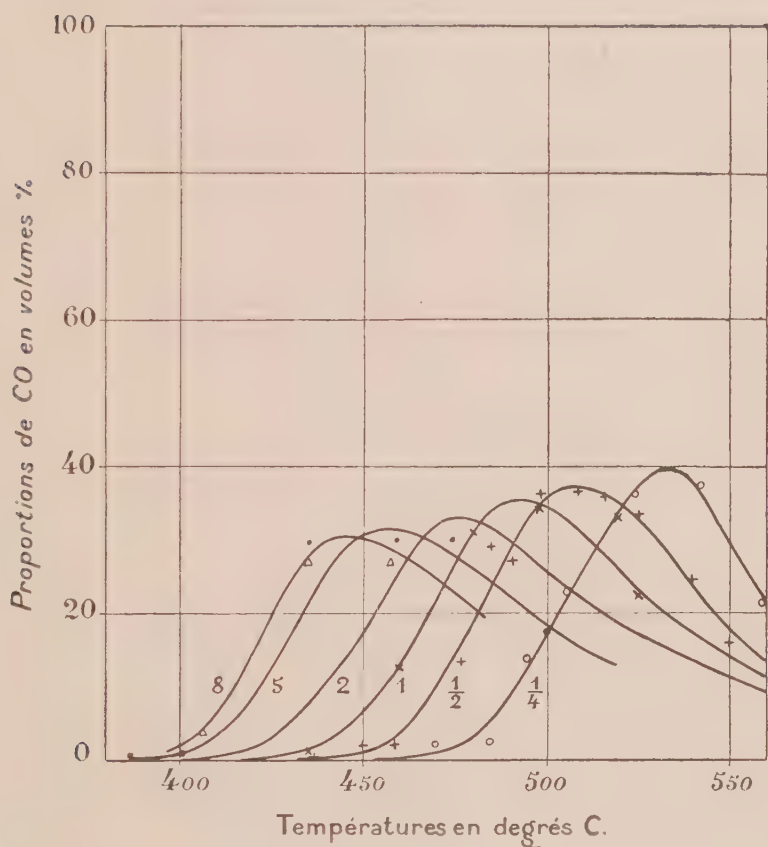


FIG. 38.

$C^0H^0 + 15 O$. Durée du chauffage : $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 1, 2, 5 et 8 heures.

Proportions d'oxyde de carbone, en volumes %.

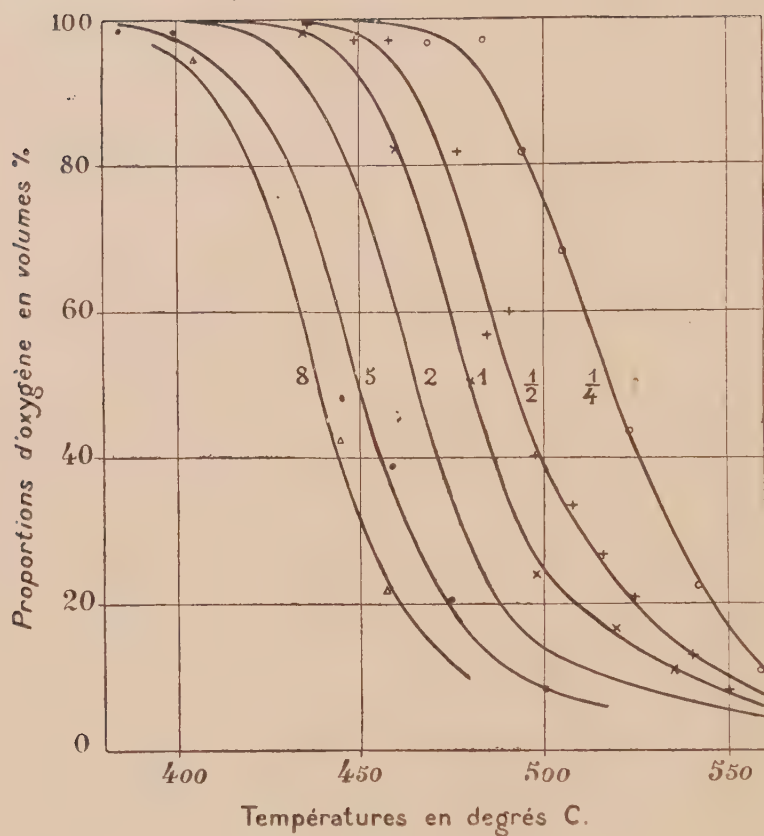


FIG. 39.

$C^6H^6 + 15 O$. Durée du chauffage : $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 1, 2, 5 et 8 heures.

Proportions d'oxygène libre, en volumes ° ..

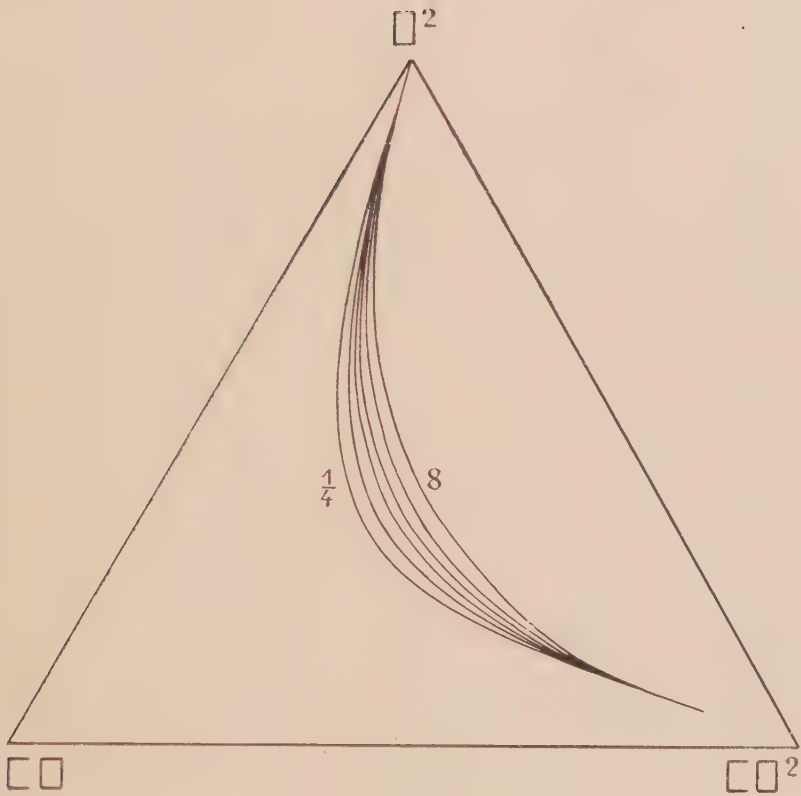


FIG. 40.

$C^6H^6 + 15 O$. Durée du chauffage : $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 1, 2, 5 et 8 heures.

Diagramme triangulaire donnant les proportions relatives d'anhydride carbonique, d'oxyde de carbone et d'oxygène libre.

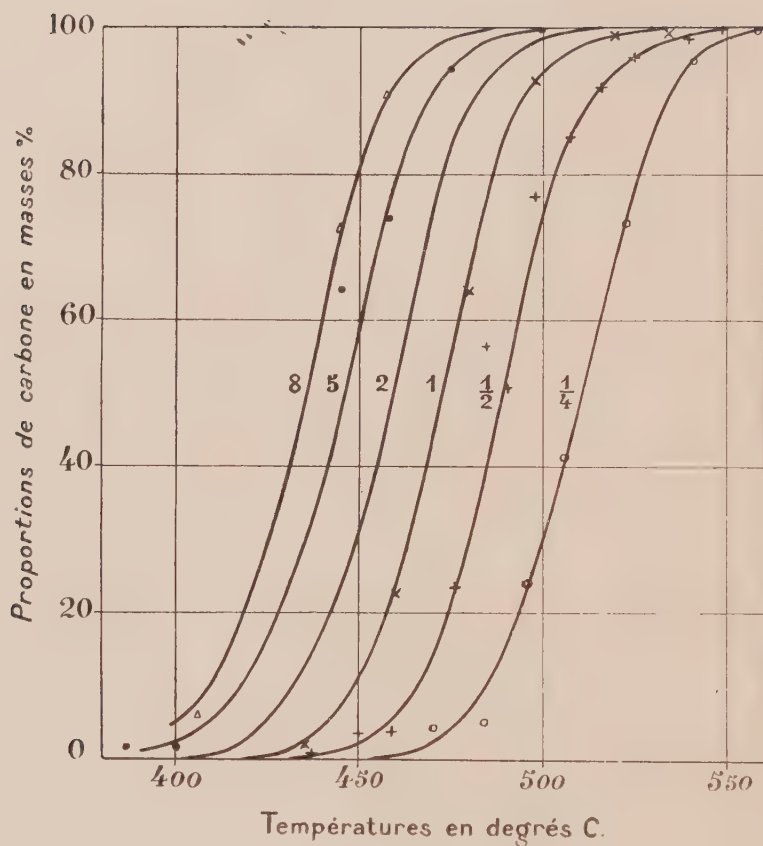


FIG. 41.

$C^6H^6 + 15 O$. Durée du chauffage : $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 1, 2, 5 et 8 heures.

Pourcentages du carbone contenu dans le benzène transformé en anhydride carbonique et en oxyde de carbone.

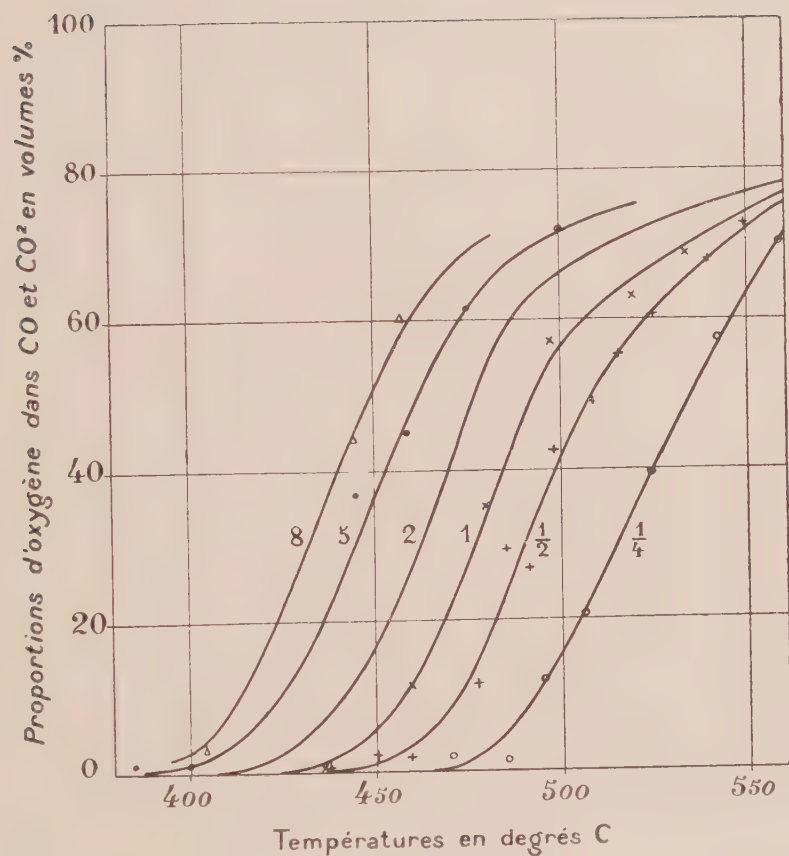


FIG. 42.

$C^6H^6 + 15 O$. Durée du chauffage : $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 1, 2, 5 et 8 heures.

Pourcentages d'oxygène transformé en anhydride carbonique
et en oxyde de carbone.

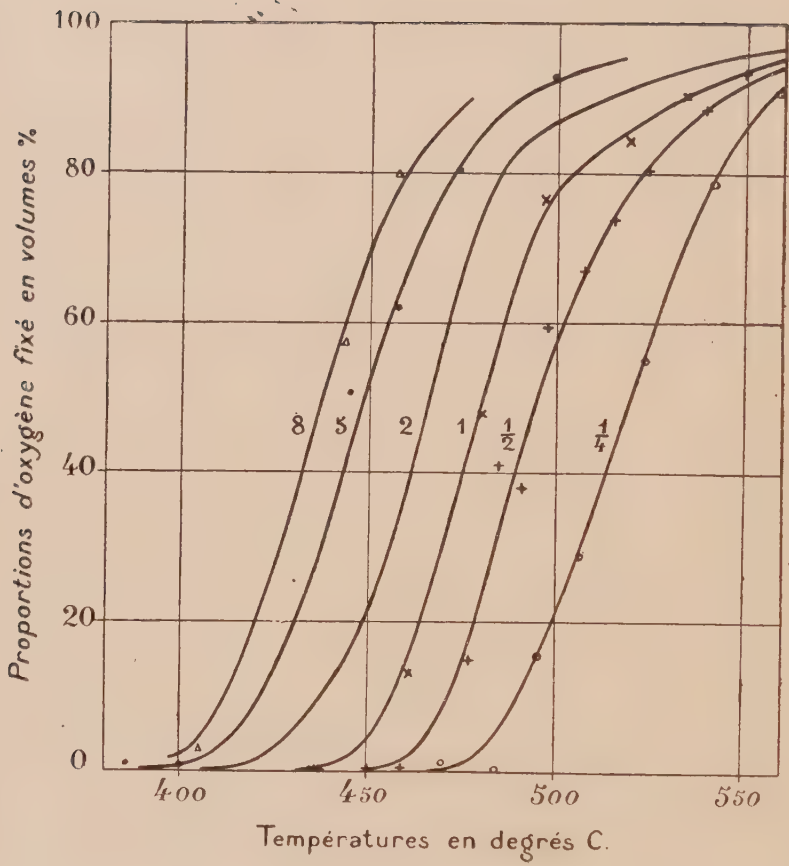


FIG. 43.

$\text{C}_2\text{H}_6 + 15 \text{O}$. Durée du chauffage : $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 1, 2, 5 et 8 heures.

Pourcentages d'oxygène fixé.

INFLUENCE DE LA DURÉE DE CHAUFFAGE COURBES ISOTHERMES

Les courbes des figures 37 à 43 sont relatives à des expériences faites pour un petit nombre de durées de chauffage qui vont depuis un quart d'heure jusqu'à 8 heures, chaque courbe correspondant à la même durée. Il est facile de construire à partir de là les courbes isothermes, c'est-à-dire correspondant chacune à une température déterminée. La variable est alors le temps de chauffage.

J'ai rappelé le détail de cette construction graphique à la fin du chapitre II. Je l'ai faite de 20° en 20° depuis 420° jusqu'à 560° C. et j'ai obtenu ainsi les courbes de figures 44, 45, 46, 47, 48, 49 et 50.

Le diagramme triangulaire de la figure 47 présente des courbes très serrées, comme celui de la figure 40. Les courbes qui sont relatives aux proportions d'oxyde de carbone passent par un maximum dont la valeur croît lorsque la température s'élève. L'oxygène libre décroît toujours. Les autres courbes sont constamment croissantes.

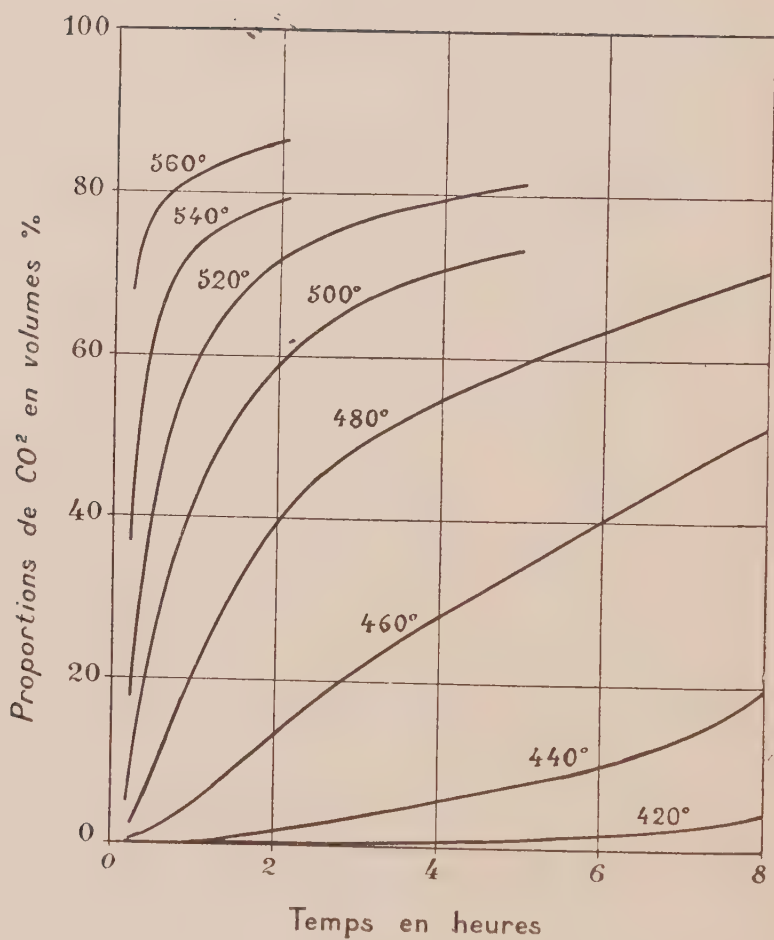


FIG. 44.

$C^oH^a + 15 O$. Courbes isothermes.

Proportions d'anhydride carbonique, en volumes %, trouvées dans les gaz à la fin du chauffage.

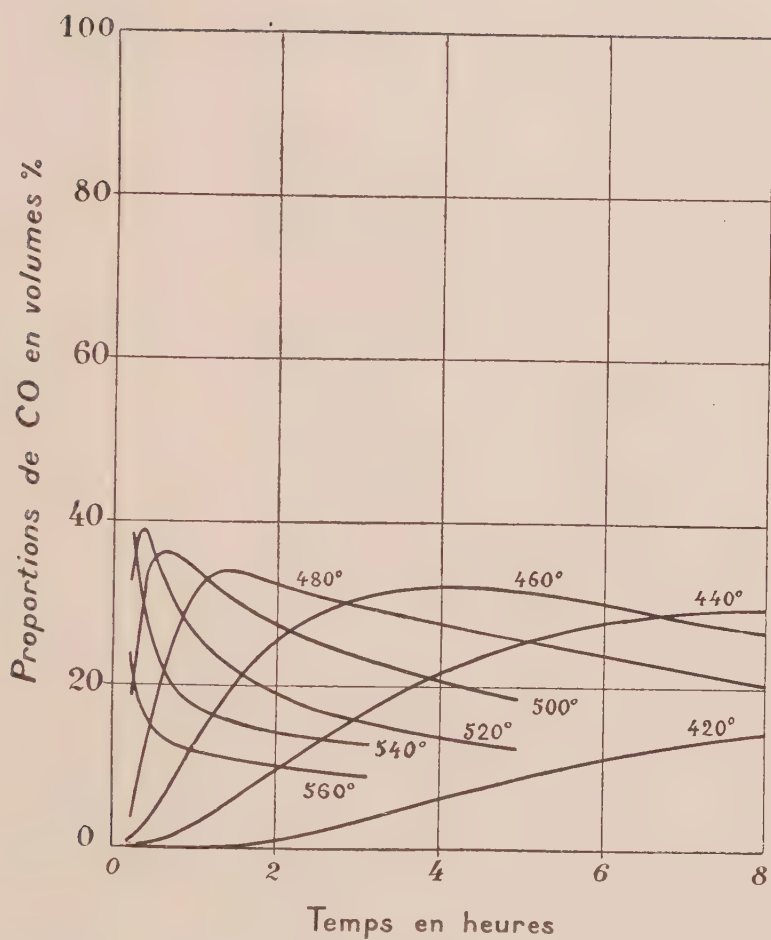


FIG. 45.

$C^oH^o + 15 O$. Courbes isothermes.

Proportions d'oxyde de carbone, en volumes %.

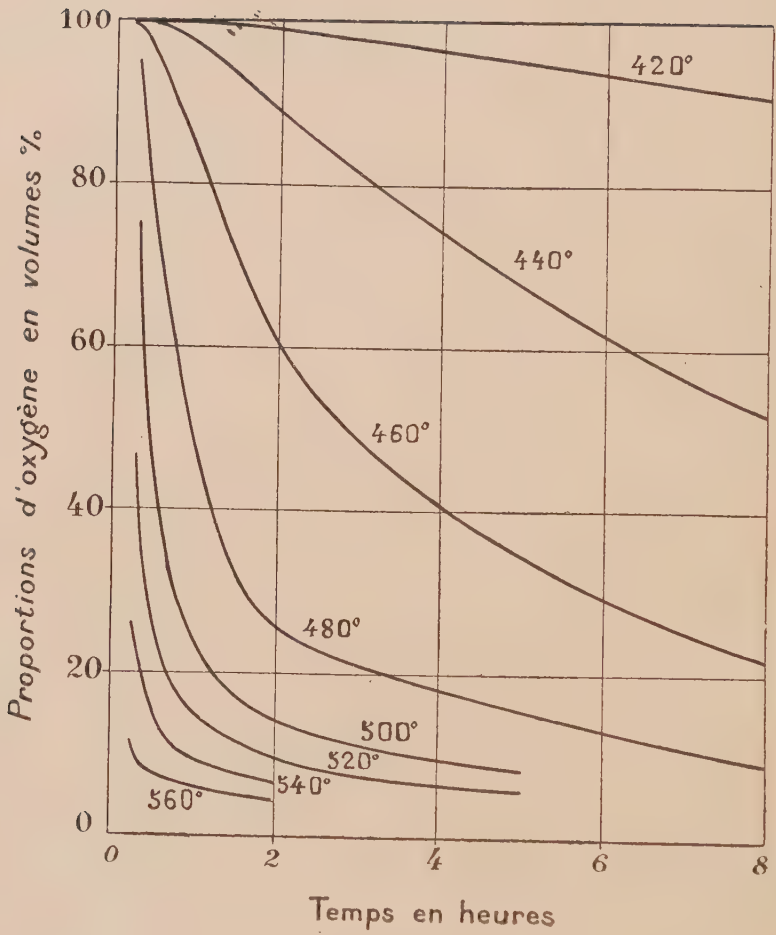


FIG. 46.

$C^oH^o + 15 O$. Courbes isothermes.

Proportions d'oxygène libre, en volumes %.

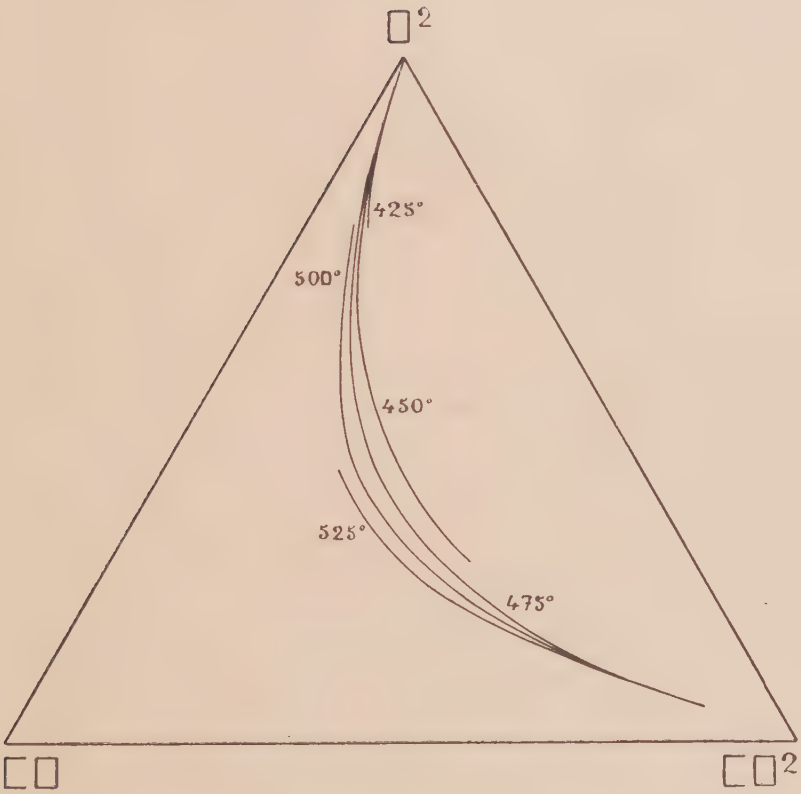


FIG. 47.

$C^oH^o + 15 O$. Courbes isothermes.

Diagramme triangulaire donnant les proportions relatives d'anhydride carbonique, d'oxyde de carbone et d'oxygène libre.

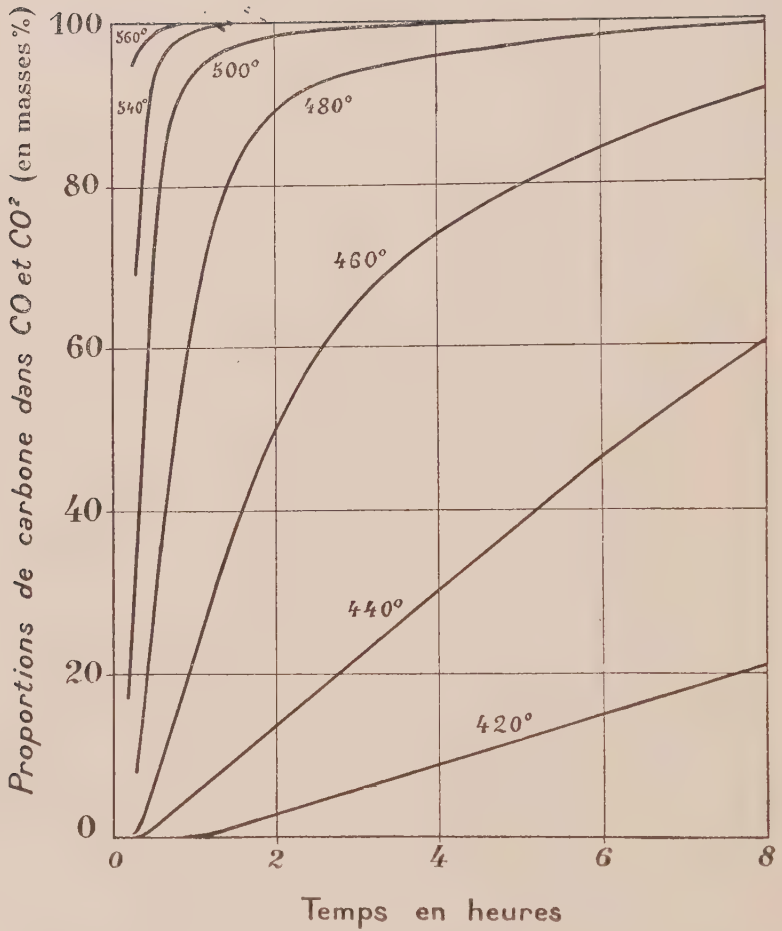


FIG. 48..

$C^6H^6 + 15 O$. Courbes isothermes.

Pourcentages du carbone contenu dans le benzène transformé en anhydride carbonique et en oxyde de carbone.

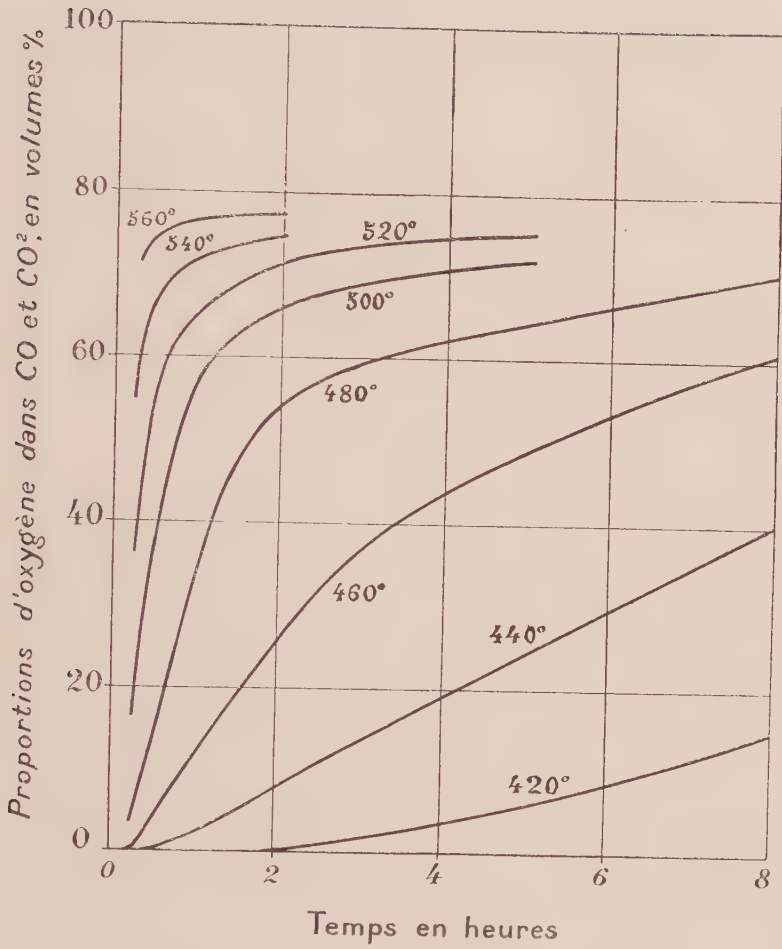


FIG. 49.

$C^oH^6 + 15 O$. Courbes isothermes.

Pourcentages d'oxygène transformé en anhydride carbonique
et en oxyde de carbone.

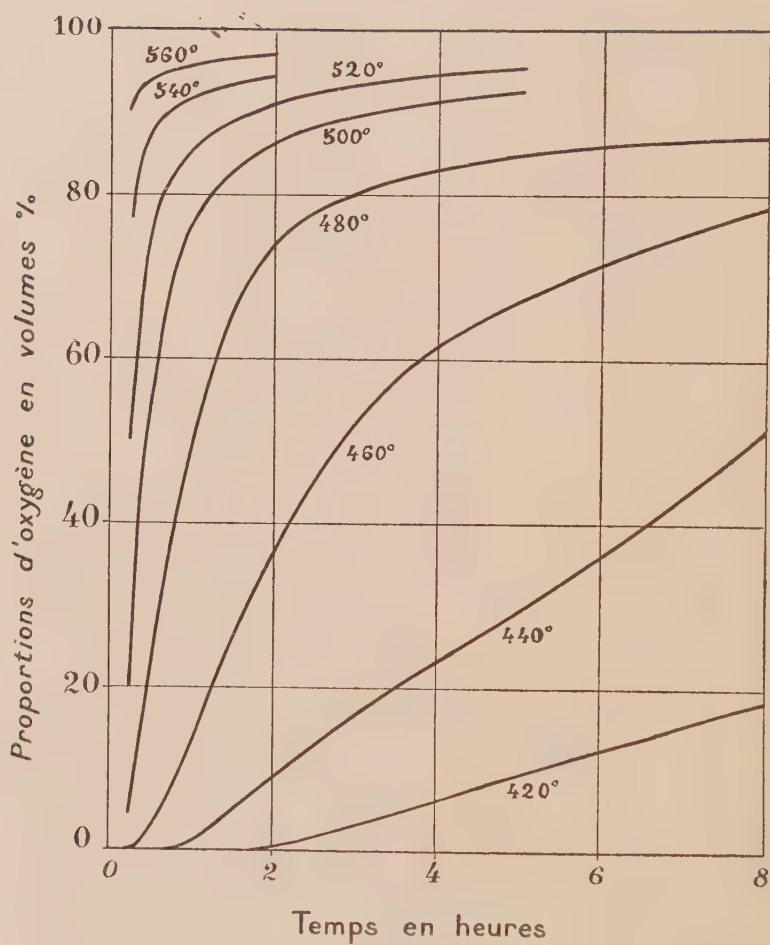


FIG. 50.

$C^oH^o + 15 O$, Courbes isothermes.

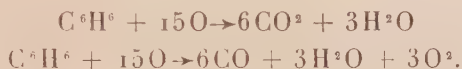
Pourcentages d'oxygène fixé.

ÉTUDE DE LA PRESSION

Les expériences étant faites en tubes scellés le volume est constant, mais la pression varie au cours de la réaction.

Je n'ai pas mesuré l'influence de la pression sur la vitesse de la combustion lente. Toutefois, en tenant compte des résultats précédents, et grâce à des expériences directes, je devais chercher à évaluer ces variations de pression et leurs effets probables.

Nous avons vu que l'hydrogène brûle à peu près en même temps que le carbone. Nous pouvons donc examiner les deux réactions suivantes :



Si la pression initiale est de 1 atmosphère, l'accroissement de pression est de $\frac{1}{17}$ d'atmosphère dans le premier cas et de $\frac{7}{17}$ dans le second.

Comme la proportion d'oxyde de carbone dans le mélange ne dépasse guère $\frac{1}{3}$, et comme la proportion d'anhydride carbonique est à ce moment voisine de $\frac{1}{3}$ également, le maximum de pression sera très sensiblement égal à

$$1 + \frac{8}{51} = 1,16 \text{ d'atmosphère.}$$

J'ai vérifié qualitativement l'ordre de grandeur de ce résultat en substituant au tube scellé un tube terminé par deux capillaires sortant du four et fermé par deux robinets.

Ce tube était vidé, rempli avec le mélange $C^6H^6 + 15 O$, chauffé dans le four et mis en communication avec un petit manomètre à mercure. J'ai vérifié ainsi très grossièrement que la pression ne variait pas de plus de quelques centimètres de mercure.

J'ai fait alors deux essais pour une durée de chauffage de 2 heures en prenant 1,1 atmosphère comme pression initiale. J'ai obtenu des résultats identiques à ceux que m'avaient fourni les expériences avec une pression initiale d'une atmosphère.

Voici, par exemple, les proportions relatives des 3 gaz : CO^2 , CO et oxygène libre.

Températures.	Proportions en volumes %.		
	CO^2	CO	O^2
—	—	—	—
428° C.	1,5	3,4	95,1
462° C.	14,8	23,5	61,7

On vérifiera en se reportant aux figures 30, 31, 32 et 33 que l'accord est excellent.

VITESSE DE LA RÉACTION

L'oxydation du benzène est certainement le résultat de plusieurs réactions successives qui se produisent les unes très rapidement, les autres avec des vitesses qui seraient mesurables si l'on pouvait les étudier séparément au lieu de n'observer en somme que l'effet de leur superposition. D'ailleurs, sans faire aucune hypothèse, nous avons vu que l'oxydation de l'oxyde de carbone formé se poursuit après que tout le carbone a été transformé en CO ou en CO₂, donc après la disparition du carbure.

Puisque la vitesse de la réaction primaire ne m'est pas accessible, je crois utile d'examiner comment varie en fonction du temps la proportion de carbone transformée en oxyde de carbone et en anhydride carbonique. C'est là, je crois, la meilleure façon de définir une vitesse tant que le mécanisme de l'oxydation ne pourra pas être connu dans tous ses détails.

Sur la figure 48 la vitesse sera représentée en chaque point par la pente de la tangente à la courbe isotherme qui passe par ce point. J'ai mesuré, pour construire la figure 51, la pente tout le long des courbes isothermes pour 420°, 440°, 460°, 480° et 500° C. J'ai représenté les variations de cette vitesse en fonction du pourcentage de carbone transformé en oxyde de carbone et en anhydride carbonique.

Ce réseau de courbes isothermes est fort intéressant.

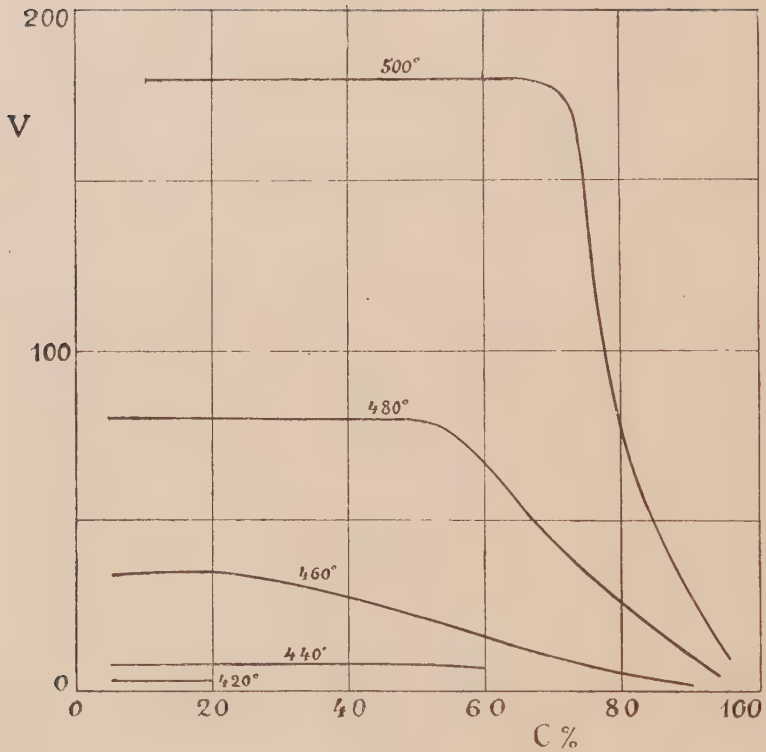


FIG. 51.

Mélange : $C^0H^6 + 15 O$. Courbes isothermes.

Les vitesses V sont exprimées en pourcentages de carbone transformé en CO et CO^2 par heure. La variable $C \%$ est le pourcentage de carbone transformé en CO et CO^2 .

On voit que les courbes présentent un palier ou un maximum très large. Voici d'ailleurs le tableau de chiffres qui a servi à la construction :

Pourcentages de carbone oxydé en CO et CO ²	Valeurs de la vitesse (C oxydé %., par heure) pour les températures de				
	420° C.	440°	460°	480°	500°
5	3	8	34	80	»
10	3	8	34	80	180
20	3	8	35	80	180
30	»	8	32	80	180
40	»	8	26	80	180
50	»	8	22	80	180
60	»	7	15	68	180
70	»	»	9,5	42	180
80	»	»	5	26	70
85	»	»	3	19	55
90	»	»	3	15	30
95	»	»	»	2	8

Si, pour étudier l'ordre de la réaction, on effectue des mesures sur des mélanges de composition initiale variable, il faudra chercher jusqu'à quel point on peut parler d'une vitesse constante au début de la réaction. Cette vitesse on en a admis jusqu'ici l'existence sans savoir dans quel domaine cette hypothèse était valable. La figure 51 éclaireit beaucoup la question.

Je vais enfin en déduire le coefficient de température de la réaction. Si nous considérons uniquement les paliers, nous avons une vitesse indépendante de la quantité de carbone oxydée (dans le domaine choisi, qui est assez vaste) indépendante par suite de la durée de chauffage (dans ce même domaine). La seule variable est la température. Si nous désignons par T la température absolue, par V la

vitesse, par A et B deux constantes positives, nous devons chercher une formule de la forme :

$$\log V = -\frac{A}{T} + B$$

J'ai reporté sur un graphique les valeurs de $\log V$ (logarithmes de base 10) en fonction de $\frac{1}{T}$ et j'ai obtenu cinq points qui se plaçaient à très peu près sur une droite d'équation :

$$\log V = -\frac{12.300}{T} + 18,22$$

Le tableau suivant permet d'apprécier la précision très acceptable que j'ai obtenue en vérifiant cette loi générale.

V Paliers. C % par heure.	T Températures absolues.	$\frac{1}{T}$	$\log V$	$-\frac{12.300}{T} + 18,22$
3	693	0,001443	0,48	0,48
8	713	0,001403	0,90	0,98
34	733	0,001364	1,53	1,45
80	753	0,001328	1,90	1,89
180	773	0,001294	2,26	2,31

RACCORD DE CES EXPÉRIENCES AVEC CELLES
QUE J'AI EFFECTUÉES EN 1928

En 1928 le benzène que j'avais utilisé était moins pur. De plus mes analyses de gaz étaient beaucoup moins précises

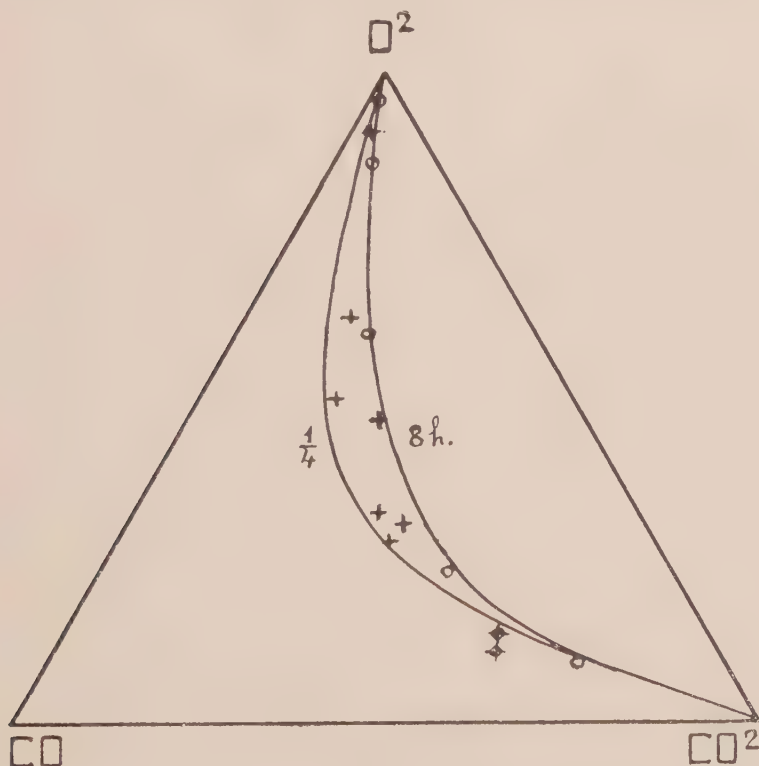


FIG. 52.

et moins nombreuses. Il y avait une différence très importante dans la façon de chauffer puisque le tube était placé dans le four électrique froid et amené progressivement à la température voulue.

Néanmoins si on compare les courbes donnant les pro-

portions de CO , CO_2 , O_2 en fonction de la température, on voit qu'elles ont à peu près la même allure; il fallait chauffer à une température un peu plus élevée pour obtenir un résultat équivalent.

Mais le raccord est possible d'une façon plus rigoureuse en utilisant le diagramme triangulaire. Sur la figure 52 j'ai tracé les courbes correspondant à des durées de chauffage d'un quart d'heure et de 8 heures. Ces courbes sont assez voisines et déterminent une étroite région où doivent se trouver les points représentatifs du système CO_2 , CO et O_2 . Les points marqués 0 correspondent à des expériences ayant duré 10 heures et à des températures allant de 365 à 630° ; les points marqués + correspondent à une durée de chauffe variant de 0 à 10 heures à la température fixe de 500° .

On voit que ces points sont bien situés dans la région indiquée aux erreurs d'expériences près. Il suffit, à ce propos, de considérer l'imprécision des courbes de la figure 3, par exemple, pour constater qu'il y a là une concordance excellente entre mes premiers travaux et les expériences plus soignées qui font l'objet de ce mémoire.

CHAPITRE IV

TEMPÉRATURE D'INFLAMMATION DU MÉLANGE $C^0 H^0 + 15 O$

La détermination expérimentale de la température d'inflammation spontanée d'un mélange gazeux combustible est toujours très délicate et dépend de bien des facteurs. Même lorsqu'on a fixé la composition du mélange, la pression, la nature des parois et la forme du récipient où se produira cette inflammation, il demeure encore des causes d'irrégularités sur lesquelles il n'est pas facile d'agir. Le gradient de température, le temps mis pour échauffer les gaz ont une grande importance. Enfin le phénomène d'inflammation lui-même n'est pas simple, n'est pas instantané. Il est intéressant d'examiner en détail les travaux de Dixon⁽⁴⁵⁾, ceux de Prettre et de Laffite⁽⁴⁶⁾ qui ont étudié l'inflammation des mélanges de sulfure de carbone et d'oxygène. Ces expérimentateurs ont étudié les phénomènes de pré-flamme : l'inflammation à une température donnée ne se produit souvent qu'au bout d'un certain temps ; elle est précédée par une luminescence assez intense, qui n'entraîne pourtant que des transformations chimiques peu importantes. Cette période d'induction correspond sans doute à une activation des molécules. Pour le sulfure de carbone, Dixon a montré que la présence d'anhydride sulfureux, qui est justement l'un des produits de la réaction, élève beaucoup le point d'inflammation immédiate. Alors que celle-ci peut être obtenue dès 160° C. en l'absence de toute trace d'anhydride sulfureux, si on ne prend aucune précaution, on ne l'observe que vers 230 à 260° C. Certaines impuretés

dites « toxiques » peuvent même élever vers 600° C. la température d'inflammation.

Or, il est extrêmement probable que le phénol joue pour le benzène un rôle analogue à celui du gaz sulfureux pour le sulfure de carbone. Il doit élever le point d'inflammation. Et comme la formation de phénol dès le début de la combustion lente du benzène est certaine (voir par exemple le mémoire de Mardles⁽²⁸⁾ et plus loin mes propres expériences), il y aurait là toute une étude délicate à faire.

Je n'ai pas abordé ce problème, et les mesures suivantes n'ont qu'une signification empirique. Elles permettent de limiter l'échelle des températures.

Mode opératoire. — Le tube chauffé vers 250° à 300° était introduit dans le four lorsque le couple thermoélectrique indiquait une température de 600° C. Le remplissage était tel que la pression du mélange $C^6H^6 + 15 O$ fût de 1 atmosphère vers 600° .

La température baissait, puis remontait assez vite.

L'explosion se produisait au bout de deux à trois minutes environ et je notais immédiatement la température.

Résultats. — J'ai fait quatre expériences dont voici les résultats :

Marques sur le tube.	Températures d'inflammation en degrés C.
P 5	574
P 3	575
P 5	581
P 1	583

Les tubes P 3 et P 1 ont été brisés en petits fragments par l'explosion. Le tube P 5 a pu servir deux fois et par deux fois l'extrémité seule du petit tube a été brisée sur une longueur de 3 à 4 centimètres.

Donc l'inflammation peut se produire dès 575° et c'est pourquoi je n'ai étudié la combustion lente du benzène qu'au-dessous de 570° C.

2

ÉTUDE DES PRODUITS DE LA COMBUSTION LENTE DU BENZÈNE AUTRES QUE CO, CO² et H²O

Je n'ai pu faire qu'une étude sommaire des produits d'oxydation liquides ou solides à la température ordinaire ou bien condensables vers — 60° C. Le dispositif expérimental que j'avais adopté ne s'y prêtait guère. En outre, de telles recherches avaient été effectuées par d'autres expérimentateurs qui utilisaient des appareils à circulation continue et laissaient les produits s'accumuler dans un récipient refroidi [voir les montages de Mardles⁽²⁸⁾ ou de Quanquin⁽²⁷⁾].

Je ne pouvais pas cependant négliger complètement l'analyse de ces produits et, si je n'en ai eu que des traces, j'ai pu confirmer néanmoins les résultats qualitatifs obtenus par mes prédécesseurs, par Mardles⁽²⁸⁾ en particulier, pour citer l'un des plus récents. En outre, mes analyses de gaz sont assez complètes pour me renseigner sur l'ordre de grandeur de la masse des produits à caractériser.

Produits condensés sur les parois des tubes à réactions.

Pour une durée de chauffage de deux heures, j'ai observé à partir de 430° environ un dépôt de gouttelettes incolores d'abord, colorées en jaune clair vers 460° et 480°, à nouveau incolores au-dessus de 480° environ. Ces produits avaient une odeur forte, irritante, étaient lacrymogènes surtout au-dessous de 480°. L'odeur s'atténuait ensuite pour disparaître complètement au-dessus de 530°. Pour sentir ces produits, il est commode de plonger une extrémité du tube à réaction dans un tube à essai propre et sec et de souffler légèrement par l'autre extrémité.

Le meilleur rendement en produits liquides jaunes est obtenu vers 460°, 475° ou 490° C, suivant que la durée de chauffage est de 2 heures, 1/2 heure ou 1/4 d'heure.

J'ai pu mettre en évidence la présence certaine de phénol, la présence très probable de benzoquinone et l'absence de peroxydes et d'aldéhydes.

Les produits étaient dissous dans 1 à 1,5 cm³ d'eau. J'ai essayé les réactifs suivants :

Réactif d'Eykman. — A la solution, j'ajoutais un peu de nitrite d'éthyle dissous dans l'alcool, puis un volume égal d'acide sulfurique concentré qui faisait apparaître une coloration rose ou rouge caractéristique du phénol. [Frésenius⁽³⁹⁾.] Il convient de verser l'acide doucement et de refroidir dans un courant d'eau pour éviter un échauffement excessif.

Réactif de Millon. — C'est une solution chaude et légèrement acide de nitrate mercurique. Elle m'a donné la coloration rouge qui caractérise le phénol. On la prépare en dissolvant à chaud de l'oxyde mercurique (ou même du mercure) dans l'acide nitrique; après filtration, on ajoute quelques gouttes d'acide et on fait bouillir. Plugge⁽⁴⁰⁾ a reconnu la grande sensibilité de cette réaction.

Solution de chlorure ferrique. — Ce réactif des phénols est beaucoup moins sensible que les deux précédents. Néanmoins avec une solution aussi concentrée que possible en produits liquides, j'ai observé une coloration sale, violacée, disparaissant dans un excès de réactif.

Réactif de Schiff. — Une solution de fuchsine exactement décolorée par l'anhydride sulfureux se colore en rose au contact de traces d'aldéhyde. J'ai vérifié mon réactif avec de l'aldéhyde éthylique, puis avec de l'aldéhyde benzoïque. Mais je n'ai jamais observé de coloration avec les produits de la combustion lente du benzène.

Nitrate d'argent ammoniacal. — J'ai obtenu à chaud la réduction du nitrate d'argent ammoniacal. En l'absence d'aldéhyde, cette réaction était effectuée par le phénol.

Solution neutre d'iodure de potassium. — Je n'ai jamais observé de mise en liberté d'iode lorsque j'ajoutais ma solution. J'agitais vivement avec quelques gouttes de benzène, mais celui-ci restait incolore. Cette réaction caractérise l'absence de peroxydes. Pour le pentane, l'hexane, l'octane, Mondain Monval et Quanquin⁽²⁵⁾ avaient obtenu des peroxydes libérant immédiatement l'iode de l'iodure de potassium. Si de tels composés intermédiaires interviennent dans la combustion lente du benzène, ils doivent être beaucoup plus instables.

Solution acide d'iodure de potassium. — La solution est acidulée avec une ou deux gouttes d'acide chlorhydrique par cm^3 au moment de l'emploi. J'ajoute le liquide à analyser et un peu de benzène et j'agite. J'ai observé ainsi une coloration violacée du benzène qui avait rassemblé l'iode mis en liberté. Comme le réactif ne se conserve pas, il faut le préparer au moment de l'emploi et comparer avec un ou deux tubes témoins. Cette réaction est une réaction sensible des quinones. Elle indique la présence à peu près certaine de benzoquinone.

D'ailleurs en présence de certains catalyseurs, comme l'oxyde de vanadium, Weiss et Down⁽²⁴⁾ ont obtenu de la benzoquinone en oxydant par l'air des vapeurs de benzène.

Produits condensés après un brusque refroidissement des gaz chauds.

J'ai essayé de refroidir très brusquement les produits de la combustion lente du benzène. Pour cela, j'ai remplacé le

tube scellé par un tube en pyrex terminé par deux tubes capillaires sortant du four de part et d'autre et munis chacun d'un robinet. Je faisais le vide et j'introduisais le mélange $C^6H^6 + 15 O$ sous une pression très voisine de la pression atmosphérique. Après une heure de chauffe vers 490° , j'aspirais rapidement les gaz chauds avec une pompe en leur faisant traverser un tube à paroi mince refroidi vers $-65^\circ C.$ avec de la carboglace et de l'acétone. Je dissolvais les produits condensés dans de l'eau distillée refroidie avec de la glace et je versais un peu de ce liquide dans une solution refroidie d'iodure de potassium. Je n'ai jamais observé de mise en liberté d'iode. Par contre, j'ai mis facilement en évidence la présence de phénol dans cette solution.

REMARQUE. — Ces expériences se rapprochent de celles de Mardles⁽²⁸⁾, mais celui-ci chauffait 20 secondes à 700° , tandis que je laissais l'oxydation se poursuivre une heure vers 490° .

Vapeurs mélangées aux gaz à la température ordinaire.

On a vu à propos de l'analyse des gaz comment je condensais les vapeurs par circulation dans un serpentin refroidi vers $-65^\circ C.$ Dans les produits ainsi condensés se trouvaient surtout de l'eau et du benzène. Ce dernier était reconnaissable à son odeur; avec de l'acide nitrique fumant, il fournissait du nitrobenzène d'odeur encore plus caractéristique.

J'ai ajouté de l'eau. La solution obtenue n'agissait ni sur l'iodure de potassium, ni sur le réactif de Schiff. Elle ne présentait plus les réactions caractéristiques des solutions étendues de phénol.

Renseignements fournis par l'analyse des gaz.

Nous avons vu qu'en faisant l'hypothèse simple que l'hydrogène primitivement uni au carbone oxydé sous la forme CO ou CO² est transformé en eau, on retrouve à 1 % près l'oxygène fixé au total. En se reportant aux tableaux que j'ai donnés dans le chapitre précédent, en tenant compte du fait que la précision de ces mesures ne dépasse pas 1 %, on voit que l'oxygène fixé sous une autre forme échappe presque à ces analyses.

L'absence de quantités notables d'hydrogène ou de carbures saturés, la présence d'eau indiquent qu'il se forme bien de l'eau et qu'il n'y a guère de fixation sous la forme H et OH.

C'est donc environ 1 % de l'oxygène introduit qui peut être contenu dans les produits condensables.

Considérons les deux schémas de réaction :



1 % d'oxygène peuvent se fixer à 15 % du benzène. La masse totale de benzène étant d'environ 25 milligrammes, on obtient ainsi $0,25 \times 15 \times \frac{94}{78} = 4,5$ milligrammes de phénol.

Pour la benzoquinone la réaction globale s'écrit :



A 1 % d'oxygène correspondrait : $0,25 \times 5 \times \frac{108}{78} = 1,7$ milligramme de benzoquinone.

En réalité, il se forme très peu de benzoquinone et nous voyons qu'il ne peut pas se former plus de 4 à 5 milligrammes de phénol. Cette limite supérieure n'est sans doute même pas atteinte.

EXPÉRIENCES SUR UN CHALUMEAU
ALIMENTÉ AVEC DES VAPEURS DE BENZÈNE
ET DE L'OXYGÈNE

Il est intéressant de rapprocher les résultats décrits dans le chapitre précédent avec ceux que j'avais obtenus dès 1928 en plaçant un bloc de glace dans la flamme d'un chalumeau à vapeur de benzène et oxygène. Cet appareil était entièrement en pyrex. L'oxygène était fourni par une bombe; le benzène était maintenu en ébullition au moyen d'une résistance électrique chauffante plongée dans le liquide même et parcourue par un courant réglable.

Le benzène nécessitant beaucoup d'oxygène pour brûler complètement, la flamme était fuligineuse ou peu stable. Il fallait envoyer le plus d'oxygène possible pour avoir une flamme bleue. J'écrasais celle-ci contre un bloc de glace qui fondait rapidement. L'eau ainsi obtenue était immédiatement filtrée pour la débarrasser du noir de fumée entraîné, puis soumise à l'analyse.

Avec une solution d'iodure de potassium, j'ai observé une libération d'iode, visible après agitation en présence de quelques gouttes de benzène. Avec une solution étendue d'acide chromique, j'ai obtenu une coloration bleue, nette lorsqu'elle fut rassemblée dans un peu d'éther. La solution gardait ses propriétés oxydantes pendant plusieurs semaines.

Ces réactions caractérisent l'eau oxygénée et les peroxydes. Ceci n'est pas surprenant, puisqu'on a depuis longtemps mis en évidence la formation d'eau oxygénée dans la flamme de l'hydrogène [Traube⁽⁴⁷⁾], du gaz d'éclairage et de divers gaz combustibles [voir les mémoires de Dixon⁽⁴⁸⁾, d'Engler⁽⁴⁹⁾, d'Ilosva⁽⁵⁰⁾, de Bach⁽⁵¹⁾].

Par contre, le nitrate mercurique chaud et acide (réactif de Millon) ne m'a pas donné la coloration caractéristique

du phénol; mais la solution était tellement étendue, qu'il n'est pas permis de tirer de conclusions négatives de ces expériences.

Enfin la présence d'eau oxygénée ou de peroxydes dans la flamme n'implique nullement qu'il se forme des peroxydes dans la combustion lente du benzène.

CONCLUSIONS

J'ai montré que la combustion lente du benzène obéit à des lois fidèles, que l'on fasse varier la température ou la durée de chauffage.

En étudiant le système ternaire : CO_2 , CO , oxygène non combiné, à la fin de chaque expérience, j'ai obtenu des courbes à durées de chauffe constantes et des courbes isothermes groupées dans une bande du plan assez étroite autour d'une courbe moyenne. En disséquant pour les utiliser au mieux les expériences publiées par de nombreux auteurs sur la combustion lente d'autres hydrocarbures et du charbon de bois, j'ai constaté que ce résultat semblait être général.

J'ai donné un réseau assez complet de courbes isochrones (temps de chauffage constants) et de courbes isothermes pour le mélange $\text{C}^6\text{H}^6 + 15\text{O}$. La durée du chauffage variait depuis un quart d'heure jusqu'à huit heures et la température de 380° à 565°C .

J'ai suivi d'une façon continue l'oxydation depuis son début jusqu'à la disparition complète de l'hydrocarbure et même au delà tandis que se poursuivait la combustion lente de l'oxyde de carbone formé. Des études aussi complètes n'avaient pas encore été effectuées. J'ai pu le faire en limitant mon sujet à l'étude du seul mélange $\text{C}^6\text{H}^6 + 15\text{O}$.

J'ai pu atteindre ainsi une vitesse globale de réaction et son coefficient de température. Comme l'oxydation du benzène est certainement le résultat d'une ou de plusieurs chaî-

nes de réactions, il n'est pas possible d'obtenir ainsi la vitesse et l'ordre de la réaction primaire.

J'ai caractérisé la présence de phénol et de benzoquinone; pas plus que mes prédécesseurs je n'ai pu mettre en évidence la formation transitoire de peroxydes.

Au cours de mes recherches, j'ai mis au point une méthode pour analyser correctement des mélanges gazeux renfermant des vapeurs. J'ai insisté sur le calcul de la précision que l'on peut espérer dans de telles mesures.

J'espère que mon travail suggérera aux chercheurs des expériences nombreuses : je leur ai montré quels vastes domaines restaient à explorer méthodiquement.

BIBLIOGRAPHIE

1. AMIEL, *Recherches expérimentales sur l'oxydation du benzène*.
Diplôme d'études supérieures. Paris, 1929.
2. PASCAL, *Traité de chimie minérale*. Tome I, page 299. Paris,
Masson, 1931.
3. PRETTRE, *L'inflammation et la combustion explosive en milieu
gazeux*. Paris, Hermann, 1933.
4. Pierre HENRY, *Rev. Gén. Sciences*, **39**, 16, 1928.
5. MOUREU, DUFRAISSE et CHAUX, *C. R.*, **184**, 413, 1927; *Chim. et
Ind.*, **17**, 531, 1927; **18**, 403, 1927.
6. MOUREU et DUFRAISSE, *Deuxième Conseil de Chimie Solvay* (1925),
page 525. Paris, Gauthier-Villars, 1926.
7. COPAUX et PERPÉROT, *Chimie minérale*, II, 39. Paris, A. Colin, 1925.
8. PERKIN, *J. Chem. Soc.*, **41**, 363, 1882.
9. BONE et WHEELER, *J. Chem. Soc.*, **81**, 535, 1902; **83**, 1074, 1903,
10. BONE et STOCKINGS, *J. Chem. Soc.*, **85**, 693, 1904.
11. BONE et WHEELER, *J. Chem. Soc.*, **85**, 1637, 1904.
12. BONE et ANDREW, *J. Chem. Soc.*, **87**, 1232, 1905.
13. WHEELER et BLAIR, *J. Soc. Chem. Ind.*, **42**, 491, 1923.
14. CALLENDAR, *Engineering*, **123**, 147, 182 et 210, 1927.
15. BERL, HEIZE et WINNAKER, *Z. physik. Chem.*, **139**, 453, 1928.
16. MONDAIN-MONVAL et QUANQUIN, *C. R.*, **189**, 761, 917 et 1194, 1929.
17. POPE, DYKSTRA et EDGAR, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 1875, 1929.
18. KISTIAKOWSKY et LENHER, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 3785, 1930.
19. LENHER, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3737, 3752, 1931.
20. RHEAD et WHEELER, *J. Chem. Soc.*, **103**, 461, 1913.
21. JOLIBOIS et MONTAGNE, *C. R.*, **187**, 1145, 1928.
22. MONTAGNE, *C. R.*, **196**, 928, 1933.
23. HÉLIER, *Ann. Chim. Phys.* (7), **10**, 521, 1897; Thèse Paris, 1896.
24. WEISS et DOWN, *J. Ind. and. Eng. Chem.*, **12**, 228, 1920.
25. MONDAIN-MONVAL et QUANQUIN, *C. R.*, **191**, 299, 1930.
26. PRETTRE, Thèse Paris, 1931.
27. QUANQUIN, Thèse Paris, 1931.

28. MARDLES, *Trans. Faraday Soc.*, **27**, 681, 1931.
 29. DENIGÉS, *C. R.*, **120**, 618 et 781, 1895.
 30. STAVORINUS, *Zentralblatt*, 1906, I, 705.
 31. TREADWELL, *Manuel de Chimie analytique*, Édition française. Paris, Dunod, 1925, II, 710.
 32. HOFFMANN, *Z. angew. Chem.*, **35**, 325, 1922.
 33. TREADWELL, *Manuel de Chimie analytique*, Paris, Dunod, 1925, II, 714 et 715.
 34. AMBLER, *The analyst.*, **50**, 167, 1925.
 35. MOSER et HANIKA, *Z. anal. Chem.*, **67**, 448, 1925.
 36. DAMIENS, *C. R.*, **178**, 149 et 2178, 1924.
 37. LEBEAU et BEDEL, *C. R.*, **179**, 108, 1924.
 38. TREADWELL, *Manuel de Chimie analytique*. Paris, Dunod, 1925, II, 703 et 704.
 39. FRÉSÉNIUS, *Traité d'analyse qualitative*. Paris, Masson, 1905, 729.
 40. PLUGGE, *Z. anal. Chem.*, FRÉSÉNIUS, **41**, 173, 1872.
 41. NERNST et WARTENBERG, *Z. physik. Chem.*, **56**, 548, 1906.
 42. LÖWENSTEIN, *Z. physik. Chem.*, **54**, 707, 1906.
 43. BJERRUM, *Z. physik. Chem.*, **79**, 537, 1912.
 44. CHAUDRON, *Bull. Soc. Chimie*, **37**, 664, 1925.
 45. DIXON, *Rec. Trav. Chim.*, **44**, 305, 1925.
 46. PRETTRE et LAFFITTE, *C. R.*, **190**, 797, 1930.
 47. TRAUBE, *Ber.*, **18**, 1890, 1885.
 48. DIXON, *Chem. News*, **49**, 94, 1884; *J. Chem. Soc.*, **49**, 94, 1886.
 49. ENGLER, *Ber.*, **33**, 1109, 1900.
 50. ILOVA, *Bull. Soc. Chim.* (3), **2**, 360, 1889.
 51. BACH, *C. R.*, **124**, 951, 1897.
 52. ARMSTRONG, *J. Chem. Soc.*, **83**, 1088, 1903; *Proc. Roy. Soc.*, **74**, 86, 1905.
 53. DUMANOIS, *C. R.*, **186**, 292, 1928.
 54. EGERTON et GATES, *J. Inst. Petr. Techn.*, **13**, 281, 1927.
 55. MARDLES, *J. Chem. Soc.*, **131**, 872, 1928.
 56. LEBEAU, *Fours électriques et Chimie*. Paris, Presses universitaires de France, 1924.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages.
PREFACE	11

CHAPITRE PREMIER

Les travaux antérieurs.

L'étude des combustions lentes	15
Mes travaux en 1928-1929.....	17
Travaux de Bone et de ses collaborateurs sur des carbures acycliques.....	22
Travaux de Lenher et de Kistiakowsky sur C^2H^3 et C^2H^4	27
Oxydation du carbone et de l'oxyde de carbone.....	30

CHAPITRE II

Appareils utilisés.

Four électrique à résistance.....	34
Conservation et analyse des gaz.....	38

Matières premières.

Benzène	47
Oxygène.....	49

Marche des expériences en tubes scellés.

Préparation et remplissage des tubes.....	51
Chauffage des tubes et mesure des températures.....	54
Ouverture des tubes et mesure du volume des gaz.....	61

Analyse des gaz.

Principe	65
Dispositif expérimental.....	65
Marche d'une analyse.....	65
Dosage de l'anhydride carbonique.....	66
Dosage de l'oxygène.....	68

Dosage de l'oxyde de carbone.....	74
Résidu.....	78
Vapeurs dans les gaz.....	79
Tensions de vapeurs des réactifs.....	80
Détail des calculs.....	89
Précision.....	96
Modes de représentation utilisés.....	106

CHAPITRE III

Résultats des expériences en tubes scellés.....	
Influence de la température (2 heures de chauffe).....	113
Influence du temps : courbes isochrones.....	128
Influence du temps : courbes isothermes.....	141
Étude de la pression.....	149
Vitesse de la réaction.....	151
Raccord avec mes expériences antérieures.....	155

CHAPITRE IV

Température d'inflammation.....	157
Étude des produits de la combustion autres que CO, CO ² , H ² O ...	160
Chalumeau à vapeur de benzène et oxygène.....	165
CONCLUSIONS.....	167
BIBLIOGRAPHIE.....	169
TABLE DES MATIÈRES.....	171

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

La structure moléculaire étudiée par les rayons X
et les ondes électroniques.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 15 juin 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

C. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

